



**Joana Leão Candeias Preparação de Aldeídos Furânicos na Presença de
Sólidos Ácidos do Tipo WO_x/ZrO_2**



**Joana Leão Candeias Preparação de Aldeídos Furânicos na Presença de
Sólidos Ácidos do Tipo WO_x/ZrO_2**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do Mestrado Integrado em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente, Investigadora Auxiliar do CICECO, Universidade de Aveiro e do Doutor Martyn Pillinger, Investigador Auxiliar do CICECO, Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, João José e Edite, avó Teresa e tia Angélica.

O Júri

Presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química, Universidade de Aveiro

Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro
Professor Auxiliar do Departamento de Química, Universidade de Évora

Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente
Investigadora Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e
Compósitos, Departamento de Química, Universidade de Aveiro

Doutor Martyn Pillinger
Investigador Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e
Compósitos, Departamento de Química, Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Doutora Anabela Valente e Doutor Martyn Pillinger, por todo o apoio, ajuda, paciência, incentivo e conhecimento que me transmitiram ao longo da realização deste trabalho.

A todos os meus colegas de laboratório, Margarida Antunes, Patrícia Neves, Sofia Bruno, e em especial ao Sérgio Lima, pelo tanto que me ensinou, apoiou, ajudou e pela disponibilidade na realização dos testes catalíticos, que sem ele não teria sido possível.

A todos os Técnicos dos Departamentos de Química e de Engenharia e Cerâmica do Vidro e Laboratório Central de Análises, a quem recorri para a caracterização dos materiais e esclarecimento de dúvidas.

Às amigas Ana Celeste, Juliana, Liliana, Ana Filipa, Joana M., Joana C., Magna, em especial, à Susana por todos os momentos em comum, paciência e incentivo e à Maria Inês pelas horas infindáveis de apoio à distância, aos amigos João, Rui e Alberto. E a todos os outros, de Aveiro e Castelo Branco que de uma forma ou outra me acompanharam e apoiaram.

Um especial agradecimento à D. Manuela e Sr. Costa, Jacinta e Ana Isabel, por todo o carinho que me deram.

A toda a minha família que sempre acreditou em mim e nunca me deixou desistir.

Por fim, e mais importante que tudo, aos meus pais, por todos os sacrifícios, compreensão, apoio e amor incondicionais ao longo de todos estes anos, avó Teresa e tia Angélica, a eles lhes devo tudo aquilo que sou e consegui alcançar.

Palavras-chave

Biomassa, xilose, fufural, desidratação, catálise heterogénea, WO_x/ZrO_2

Resumo

O objectivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogéneos do tipo WO_x/ZrO_2 para aplicação na reacção de desidratação da xilose em fufural com vista à possível substituição do ácido sulfúrico utilizado no processo industrial. Os materiais foram preparados pelos métodos de impregnação (variou-se a temperatura e calcinação) e co-precipitação (usando o tratamento de refluxo (rfl) ou hidrotérmico (ht) e sais de zircónio) e caracterizados pelas técnicas de difracção de raios-X de pós, microscopia electrónica de varrimento, adsorção de azoto e espectroscopia de Raman. O desempenho destes catalisadores, foi estudado na reacção da xilose, usando sistema bifásico (T/W), a 170 °C, num micro reactor descontínuo. Dos materiais estudados, o material $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$, preparado por co-precipitação, usando o sal de zircónio com contra-íão cloreto e aplicando o tratamento hidrotérmico. Este material possui maior área específica (87 m²/g) e 47% de rendimento em fufural às 6h de reacção. Este catalisador pode ser reutilizado, sem perda de actividade catalítica e não foram observados fenómenos de lixiviação de tungsténio e zircónio, nem alterações significativas da estrutura cristalina. Investigaram-se também, os parâmetros, efeito da quantidade de catalisador e do tipo de solvente na reacção catalítica.

Keywords

Biomass, xylose, fufural, dehydration, heterogeneous catalysis, WO_x/ZrO_2

Abstract

The purpose of this study is to develop WO_x/ZrO_2 solid acid catalysts for application in the dehydration of xylose into furfural, with the main goal being the possible replacement of sulfuric acid used in the industrial process. The materials were prepared by impregnation (varying the tungsten content and calcination temperature) and co-precipitation (using reflux or hydrothermal (ht) treatments, and different zirconium salts) methods, and characterized by powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption and Raman spectroscopy. The performance of each catalyst was studied in the xylose reaction using a two-phase toluene/water system, at 170 °C in a batch reactor. Of all the materials studied, $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$, which was prepared by co-precipitation (followed by hydrothermal treatment) using zirconyl chloride as the zirconium source, showed the best results. This material possessed the highest specific surface area ($87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and gave 47% furfural yield after 6 h reaction. No significant leaching phenomena (of tungsten or zirconium) or crystal structure changes take place, and the catalyst can be reused without loss of activity. The influence of the type of solvent and the amount of catalyst on the catalytic reaction were also investigated.

Índice Geral

Índice Geral	I
Índice de Figuras.....	III
Índice de Tabelas	V
Nomenclatura	VI
1 Introdução.....	1
1.1 Materiais Lenhocelulósicos.....	3
1.2 Furfural	6
1.3 Processos Catalíticos	8
1.3.1 Processos Industriais de Produção de Furfural.....	9
1.3.1.1 Processo QUAKER OATS	9
1.3.1.2 Processo Descontínuo utilizado na China.....	12
1.3.1.3 Processo Contínuo utilizado na China.....	13
1.3.1.4 Processo SUPRATHERM	14
1.3.1.5 Processo SUPRAYIELD	15
1.3.2 Catalisadores Sólidos Utilizados na Produção de Furfural	17
2 Parte Experimental	23
2.1 Materiais	23
2.2 Preparação dos catalisadores	23
2.3 Preparação do suporte $ZrO(OH)_x$	23
2.4 Preparação do catalisador suportado WO_x/ZrO_2 pelo método de impregnação	24
2.5 Preparação dos catalisadores suportado $ZrW(Cl)$ e $ZrW(NO_3)$ pelo método de co-precipitação.....	24
2.6 Caracterização dos Catalisadores	25
2.7 Testes Catalíticos.....	26
3 Resultados e Discussão.....	29
3.1 Caracterização dos catalisadores	29
3.1.1 Difraccção de Raios-X de Pós.....	29
3.1.2 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).....	33
3.1.3 Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção-Dessorção de Azoto	37
3.1.4 Espectroscopia de Raman.....	39
3.2 Testes Catalíticos.....	41

3.2.1	Influência da quantidade de catalisador	45
3.2.2	Influência do tipo de solvente.....	46
3.2.3	Estabilidade Catalítica	47
4	Conclusão	53
5	Bibliografia.....	57
6	Anexo A – Informação Suplementar da Secção 3.....	61
6.1	Espectroscopia de Raman	61
6.2	Distribuição de largura de poros.....	62
6.3	Estabilidade catalítica	62
7	Anexo B - Fundamentos das Técnicas de Caracterização	63
7.1	Difracção de raios-X de pós (DRX)	63
7.2	Espectroscopia de Raman	64
7.3	Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção-Dessorção de Azoto a -196°C.....	65
7.4	Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS).....	67

Índice de Figuras

Figura 1.1: Ciclo do carbono	2
Figura 1.2: Tecnologias de conversão de biomassa e seus derivados	3
Figura 1.3: Estruturas Químicas de: a) Celulose, b) Lenhina ^[4-5]	4
Figura 1.4: Estrutura molecular de uma Hemicelulose ^[7]	4
Figura 1.5: Produtos derivados da hidrólise de materiais lenhocelulósicos	5
Figura 1.6: Estrutura do Furfural	6
Figura 1.7: Mecanismo da reacção da desidratação de uma pentose em furfural, proposto por Zeitsch ^[6]	7
Figura 1.8: Processo descontínuo de Quaker Oats ^[9]	11
Figura 1.9: Processo contínuo de Quaker Oats ^[9]	12
Figura 1.10: Processo Descontínuo Chinês (Shanying, 2500 ton/ano com 6 reactores) ^[9]	13
Figura 1.11: Processo SUPRAYIELD ^[9]	16
Figura 3.1: DRX de pós para as amostras preparadas pelo método de impregnação, (■) ZrO ₂ (M), (□) ZrO ₂ (T), (●) WO _x	30
Figura 3.2: DRX de pós para as amostras preparadas pelo método de co-precipitação e ZrO ₂ , (■) ZrO ₂ (M), (□) ZrO ₂ (T), (●) WO _x	31
Figura 3.3: Imagem (a) SEM e (b) DSM para ZrO ₂	33
Figura 3.4: Imagem SEM (a) e DSM (a.1) e (a.2) para WO _x /ZrO ₂ (800) 15% (m/m) e imagem SEM (b) e DSM (b.1) para WO _x /ZrO ₂ (700) 10% (m/m)	34
Figura 3.5: Imagem SEM (a) e DSM (a.1) para ZrW(Cl/ht), imagem SEM (b) e DSM (b.1) para ZrW(Cl/rfl), imagem SEM (c) e DSM (c.1) para ZrW(NO ₃ /rfl), imagem SEM (d) e DSM (d.1) para ZrW(NO ₃ /ht)	36
Figura 3.6: Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C para ZrO ₂ , WO _x /ZrO ₂ (800) 10%(m/m) e WO _x /ZrO ₂ (700) 10%(m/m)	37
Figura 3.7: Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C para os materiais preparados por co-precipitação	38
Figura 3.8: Distribuição de largura de poros para os materiais (▲) ZrO ₂ , (●)WO _x /ZrO ₂ (700) 10%(m/m) e (■)WO _x /ZrO ₂ (800) 10%(m/m)	39
Figura 3.9: Espectros de Raman de (a) ZrO ₂ , (b) WO _x /ZrO ₂ (700) 10%(m/m), (c) WO _x /ZrO ₂ (800) 10%(m/m), (d) ZrW(Cl/ht), (e) ZrW(Cl/rfl), (f) ZrW(NO ₃ /rfl) e (g) ZrW(NO ₃ /ht)	41
Figura 3.10: Curva cinética da reacção da xilose (a) e selectividade para o furfural em função da conversão (b) para os materiais (●) ZrO ₂ , (×)WO _x /ZrO ₂ (700) e (-) WO _x /ZrO ₂ (800)	44

Figura 3.11: Curvas cinéticas da reacção da xilose em função do tempo (a) e selectividade para o furfural em função da conversão para os materiais (◊) ZrW(Cl/rfl), (○) ZrW(Cl/ht), (□) ZrW(NO ₃ /rfl), (+) ZrW(NO ₃ /ht).....	45
Figura 3.12: Conversão da xilose em função do tempo (a) e selectividade para o furfural em função da conversão (b) para (◊) 20 mg/mL, (▲) 10 mg/mL para ZrW(Cl/rfl).....	45
Figura 3.13: Conversão de xilose (a) e rendimento em furfural (b) em função do tempo de reacção para os sistemas de solvente estudados, (+) W, (□) DMSO, (◊) T/W	46
Figura 3.14: Rendimento em furfural para dois batch consecutivos. Condições reaccionais: 6 h, 170 °C, T/W para ZrW(Cl/ht).....	47
Figura 3.15: DRX de pós para o material ZrW(Cl/ht) antes da reacção e depois da reacção catalítica	48
Figura 3.16: Espectros de Raman para ZrW(Cl/rfl) e ZrW(Cl/ht) antes da reacção e depois da reacção catalítica.....	49
Figura 3.17: DRX de pós para o material ZrW(Cl/rfl) antes e depois da reacção catalítica	50
Figura 3.18: DRX de pós para ZrO ₂ , WO _x /ZrO ₂ (700) 10%(m/m) e WO _x /ZrO ₂ (800) 10%(m/m) antes e depois da reacção catalítica.....	51
Figura 3.19: DRX de pós para os materiais preparados por co-precipitação antes e depois da reacção catalítica.....	52
Figura 6.1: Curvas de distribuição de largura de poros para os materiais (●)ZrW(Cl/ht), (■)ZrW(Cl/ht), (▲)ZrW(NO ₃ /rfl) e (×) ZrW(NO ₃ /ht).....	62
Figura 6.2: Conversão da xilose e selectividade para o furfural para dois batch consecutivos. Condições reaccionais: 6 h, 170°C, T/W.....	63
Figura 7.1: Diferentes tipos de isotérmica de acordo com a classificação IUPAC.....	66

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Características dos processos industriais utilizados na produção de furfura.....	17
Tabela 1.2: Tipos de catalisadores ácidos heterogéneos	18
Tabela 1.3: Catalisadores estudados na literatura para a reacção da xilose em furfural.	20
Tabela 3.1: Propriedades físicas dos catalisadores.	32
Tabela 3.2: Resultados catalíticos para a reacção da xilose, ao fim de 30 min e 6 h, a 170 °C...42	
Tabela 6.1: Posição de bandas de Raman (em cm^{-1}) para a região de números de onda entre 1030-200 cm^{-1} , referenciadas na literatura.	61

Nomenclatura

AMT	Metatungstato de Amónia
BET	Brunauer Emmett Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
DLP	Distribuição de largura de poros
DMSO	Dimetilsulfóxido
D _p	Diâmetro das partículas
DRX	Difracção de Raios-X de pós
DSM	Mapa de Distribuição de Elementos Químicos
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia
IBMC	Isobutilmetilcetona
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma – Analysis Emission Spectrometry</i>
RIR	<i>Reference Intensity Ratio</i>
S _{BET}	Área Específica calculada pelo método BET
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento
u.a.	Unidades arbitrárias
V _p	Volume de poros

1 Introdução

Com a diminuição das reservas de combustíveis fósseis, o aumento das emissões de CO₂ e consequentemente o impacto ambiental, a sociedade actual tem cada vez mais a preocupação e necessidade de desenvolver novas fontes de energia renováveis.

A biomassa vegetal é a fonte de energia renovável mais antiga, utilizada há milhares de anos. No entanto, com o aumento da utilização de combustíveis fósseis, a utilização de biomassa tem vindo a decrescer. É uma matéria-prima que proporciona a produção de produtos com valor químico acrescentado, tais como, os açúcares redutores, o furfural, o etanol e outros produtos através de processos bioquímicos, químicos e termoquímicos.^[1]

É principalmente utilizada na produção de energia a partir de processos, tais como, a combustão de material orgânico, produzido e acumulado num ecossistema. No entanto, nem toda a biomassa primariamente produzida integra o ecossistema, tal como em todos os processos existem perdas de energia. Parte da energia gerada, é utilizada na própria manutenção do ecossistema, outra parte é reaproveitada para integração em outros processos.

Potenciais benefícios da produção de biomassa:

- a) Redução das emissões de carbono, quando geridas de forma sustentável na sua produção, transporte e utilização.
- b) Aumento da segurança energética pela diversificação das fontes de energia e utilização das fontes locais.
- c) Criação de proveitos adicionais para os sectores agrícola e florestal.
- d) Redução e reaproveitamento de resíduos.
- e) Baixo custo de produção e fácil aquisição de matéria-prima.

Existem três tipos de produtos que se podem obter a partir de biomassa e utilizar em vários sectores:

- a) Biocombustíveis, convertendo biomassa em combustíveis líquidos para transportes.
- b) Bioenergia, queimando directamente biomassa, ou convertendo em gases ou líquidos, para aumentar a eficiência da queima, para produzir electricidade.
- c) Bioprodutos, convertendo biomassa em produtos químicos semelhantes ou iguais a produtos petroquímicos.

A produção de energia a partir da combustão da biomassa acarreta emissões gasosas. Porém o uso desta fonte de energia renovável tem o potencial de reduzir as emissões dos gases que contribuem para o efeito de estufa, já que o dióxido de carbono libertado é posteriormente

capturado no processo (fotossíntese) de produção da biomassa, através do ciclo do carbono. A queima de biomassa liberta CO_2 para a atmosfera e este é posteriormente reabsorvido por novas plantas e árvores em crescimento (Figura 1.1).

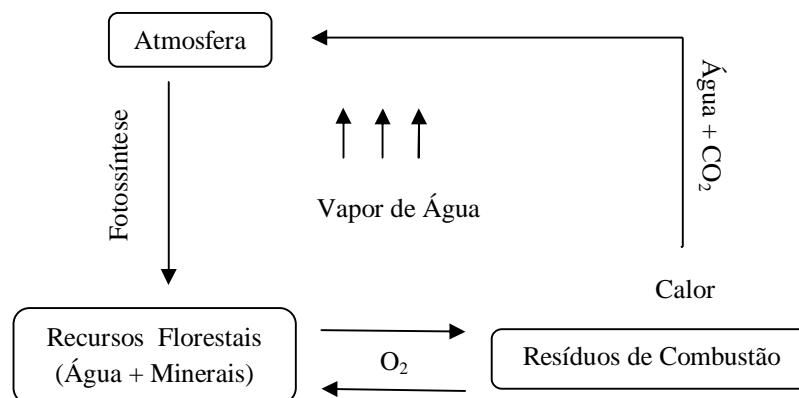


Figura 1.1: Ciclo do carbono

A transformação de biomassa em energia ou em produtos como combustíveis (ex. bioetanol a partir dos açúcares e biodiesel a partir dos óleos vegetais), compostos químicos (ex. biopolímeros) e fibras naturais, é feita por processos de natureza química, bioquímica, física e térmica, em biorefinarias.

As biorefinarias baseadas em materiais lenhocelulósicos e onde os biocombustíveis são um produto final, também designadas de segunda geração, podem operar através de duas vias principais: através de processos (biológico ou químico) de hidrólise em que a componente dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) é convertida em monossacarídeos (hexoses/pentoses como por exemplo, glucose/xilose) e/ou através de processos termoquímicos dos materiais lenhocelulósicos, degradando os componentes, lenhina e polissacarídeos (Figura 1.2). A biomassa sofre inicialmente um pré-tratamento e só depois é submetida aos processos que posteriormente originam os diferentes produtos. Alguns processos de biorefinarias de segunda geração ainda se encontram em escala piloto (ex. produção de 5-hidroximetilfurfural a partir da celulose), sendo necessário continuar a desenvolver e investigar novas formas de os melhorar, de modo a que se tornem sustentáveis e economicamente viáveis.^[2]

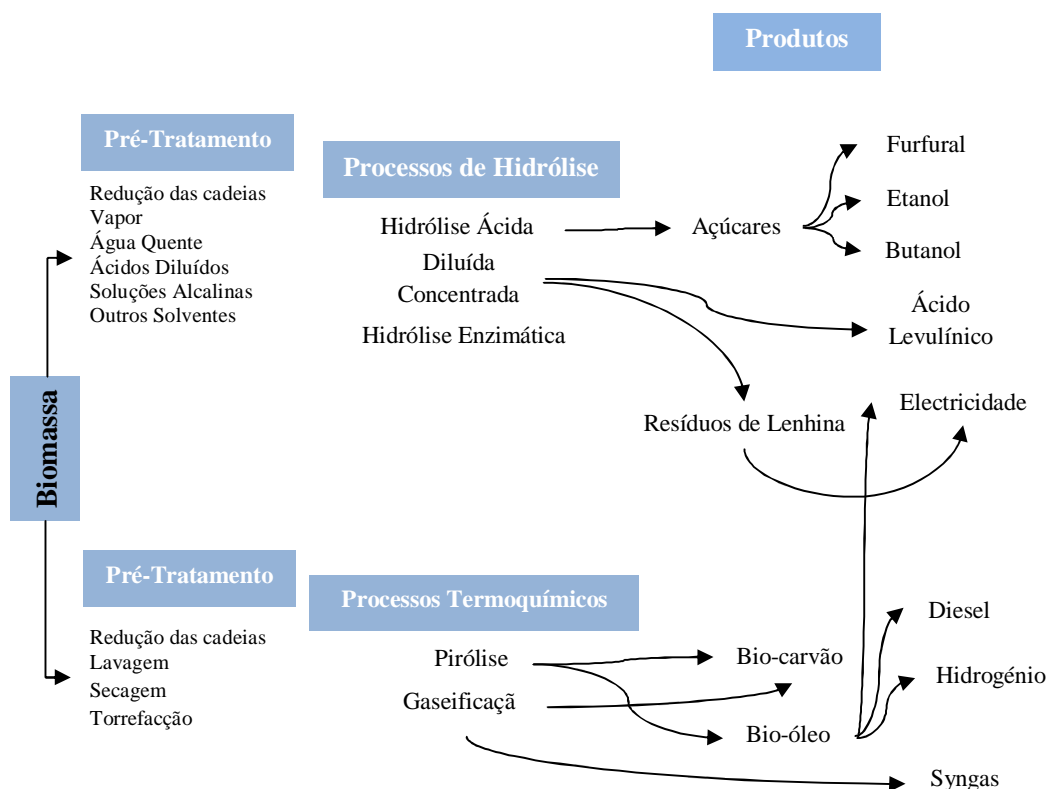


Figura 1.2: Tecnologias de conversão de biomassa e seus derivados

1.1 Materiais Lenhocelulósicos

Em Portugal, uma vez que grande parte do território nacional é coberto por floresta, é de grande interesse analisar e investigar os benefícios e aplicações da biomassa vegetal proveniente das florestas e da indústria transformadora de madeiras, ou seja, biomassa proveniente de materiais lenhocelulósicos. Os materiais lenhocelulósicos incluem madeira, ervas, desperdícios florestais, resíduos agrícolas e resíduos urbanos sólidos e representam uma importante fonte de energia e compostos químicos.

Os materiais lenhocelulósicos são uma fonte inesgotável de hidratos de carbono. A madeira é o material lenhocelulósico mais importante, e as suas células são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lenhina e divide-se em dois grupos distintos, madeira de folhosas, por exemplo sobreiro, eucalipto e carvalho e madeira de resinosas, por exemplo, pinheiros e abetos.

A celulose é um polímero cristalino de cadeia linear com elevado peso molecular constituída por unidades de D-glucose com ligações β -1,4, é o maior constituinte da madeira representando cerca de 40% da massa seca da madeira. A lenhina é um polímero amorfo

constituído por unidades de fenilpropano, e representa cerca de 20%-30% da composição da madeira.^[3]

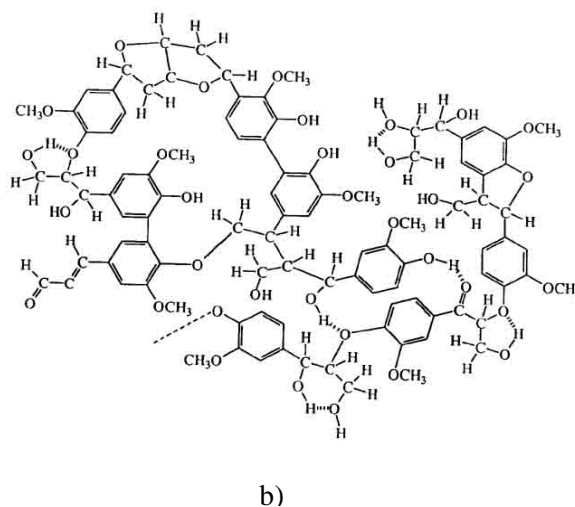
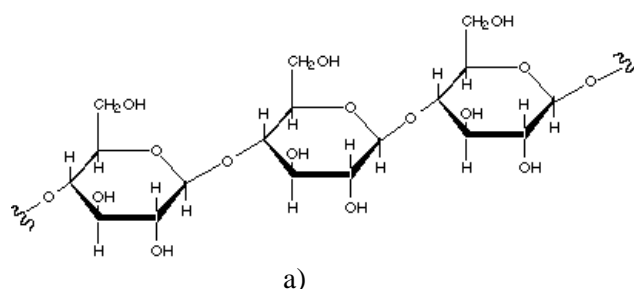


Figura 1.3: Estruturas Químicas de: a) Celulose, b) Lenhina ^[4-5]

A hemicelulose é um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza e constitui cerca de 20-35% da biomassa lenhocelulósica.^[6] A hemicelulose é um polissacarídeo ramificado que consiste em pentoses, hexoses e ácido urónico. As hemiceluloses são facilmente hidrolisadas por ácidos, dando origem aos monómeros que as constituem, D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose e L-arabinose. Os monómeros são obtidos por hidrólise catalítica ou enzimática.

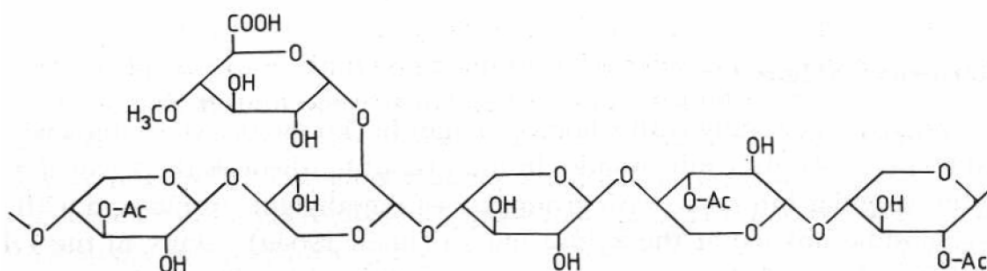


Figura 1.4: Estrutura molecular de uma Hemicelulose ^[7]

A transformação de materiais lenhocelulósicos em produtos químicos de valor acrescentado pode ser realizada a partir da hidrólise ácida catalítica ou enzimática de polissacarídeos (Figura 1.5).^[1] Em particular, as hemiceluloses decompõem-se nos monómeros que as constituem, principalmente a xilose. A xilose (pentose de fórmula química $C_5H_{10}O_5$) está presente nas células de muitos alimentos, em quantidades que variam entre 7-35%, sendo maior em alimentos como o milho, a aveia, sementes de girassol e bagaço proveniente da cana-de-açúcar. A desidratação da xilose na presença de ácidos dá furfural.^[8]

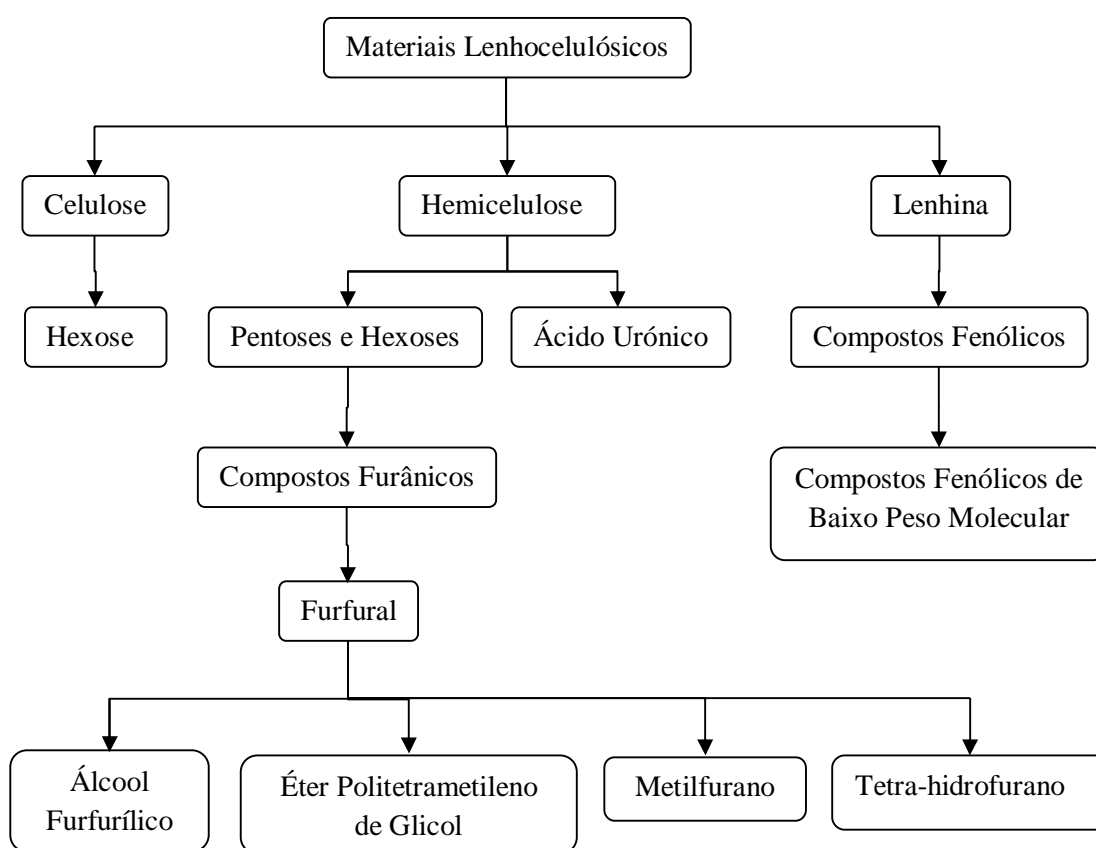


Figura 1.5: Produtos derivados da hidrólise de materiais lenhocelulósicos

1.2 Furfural

O furfural é um composto químico orgânico, descoberto no ano de 1831 por Döbereiner, químico alemão conhecido pelo trabalho preditivo que desenvolveu e que deu origem à lei periódica dos elementos químicos. Döbereiner descobriu o furfural na sequência da destilação de farelo na presença de ácido sulfúrico, designando-o de furfurol. O nome furfural foi designado em 1845, aquando da descoberta da função aldeído na molécula. A sua fórmula química é $C_5H_4O_2$ e o seu nome IUPAC é furano-2-carbaldeído, pertence à família dos aldeídos aromáticos e é constituído por um grupo aldeído e um anel furano com carácter aromático, Figura 1.6.

Pode ser reconhecido pelo cheiro a amêndoas. Em solução, o furfural é incolor. No entanto, na presença de oxigénio adquire, inicialmente um tom amarelado, com o aumento da concentração de oxigénio a solução fica castanha e por fim, preta. Devido às características aromáticas e à presença do grupo aldeído, o furfural tem propriedades selectivas muito boas quando utilizado como solvente.^[8]

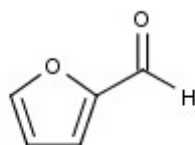


Figura 1.6: Estrutura do Furfural

O furfural é produzido a partir de biomassa lenhocelulósica pela hidrólise de pentosanas a pentoses (principalmente D-xilose) e posterior desidratação destas. As matérias-primas ricas em pentosanas incluem o milho, a casca de aveia, a amêndoa, sementes de algodão e a madeira de bétula. Durante a reacção de desidratação da xilose ocorre a libertação de três moléculas de água por cada molécula de furfural produzida.

Existem vários mecanismos propostos que traduzem a reacção de desidratação e ciclização da xilose em furfural. Trata-se de um mecanismo complexo constituído por vários passos elementares. Considerar-se-á o mecanismo proposto por Zeitsch^[9], Figura 1.7, em que a transformação das pentoses em furfural ocorre através de duas eliminações nas posições 1,2 e uma eliminação na posição 1,4. Em meio ácido os protões transformam os grupos hidroxilo das pentoses em grupos H_2O^+ , levando à libertação de moléculas de água com a formação de um carbocatião.

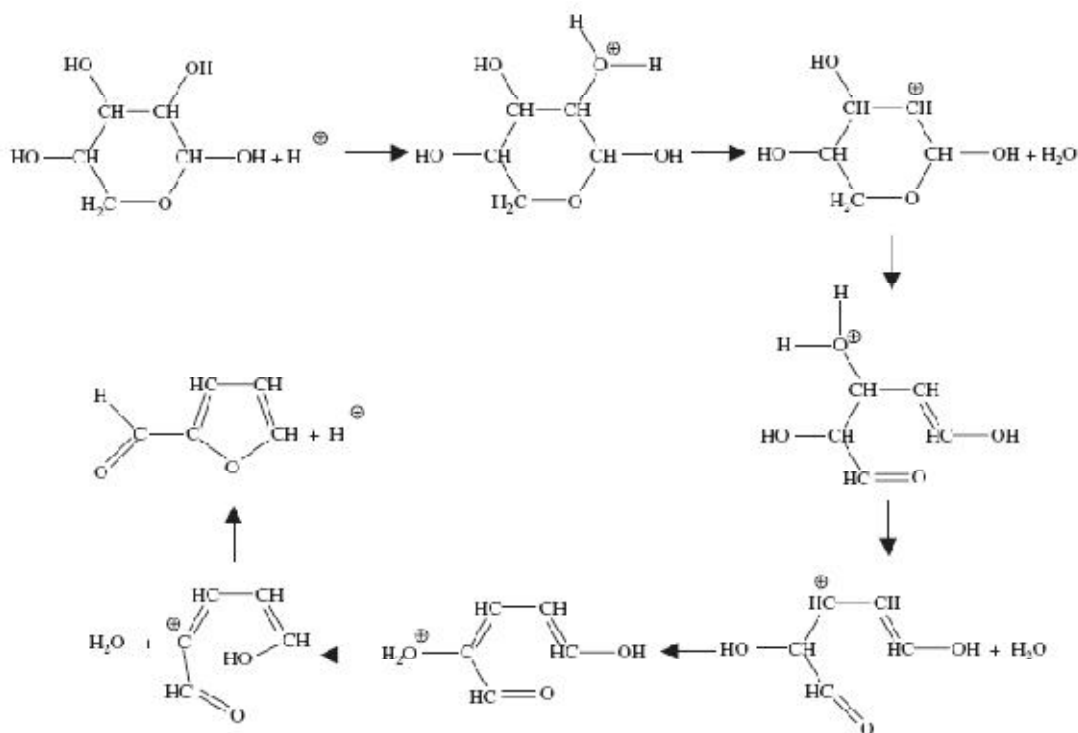


Figura 1.7: Mecanismo da reacção da desidratação de uma pentose em furfural, proposto por Zeitsch^[6]

Antal e colaboradores^[10], propuseram um mecanismo em que a formação do furfural a partir da D-xilose depende do grupo hidroxilo primeiramente protonado. No entanto, ambos os autores concordam que o furfural é formado a partir do anel de xilopiranosose, e que ocorre a formação de uma espécie intermediária estável, xilofuranose, que por perda de duas moléculas de água dá origem ao furfural.

O furfural é considerado o composto orgânico derivado da biomassa que tem mais potencial para substituir produtos derivados do petróleo bruto.^[11] Encontra-se em produtos tão diversos como, sumos de fruta, vinhos, cafés e chás e utilizado na síntese de polímeros e resinas.^[9]

É conhecido pelas suas propriedades físicas temofixadoras, e resistência à degradação em meio oxidante. Apresenta excelentes propriedades como solvente devido à presença do grupo aldeído e do anel furânico, tendo a capacidade de dissolver compostos aromáticos e olefinas insaturadas. Hoje em dia, é utilizado na indústria petrolífera como solvente de extracção na refinação de óleos lubrificantes.

É utilizado como fungicida, prevenindo o crescimento de fungos, e como nematicida, reduzindo as populações de parasitas. Quando comparado com outros agentes nematicidas apresenta várias vantagens, tais como, baixo custo e baixa toxicidade para humanos e animais.

A principal utilização do furfural é como matéria-prima para a produção de álcool furfurílico e outros compostos heterocíclicos de 5 carbonos com oxigénio, tais como, o metilfurano, o acetilfurano, e ácidos furóico e furfurilamina. O álcool furfurílico é o derivado de furfural mais utilizado na indústria, principalmente na produção de resinas de fundição de alto valor.

Estima-se que a sua produção seja de cerca de 225.000 toneladas por ano, das quais 60-62% é utilizado para a produção de álcool furfurílico, e o restante utilizado principalmente na produção de resinas.^[6] A China, a República Dominicana e a África do Sul contribuem para cerca de 90% da capacidade de produção mundial de furfural.

Nos EUA o consumo de furfural em 2000 estimou-se em 35.000 toneladas por ano. Nesse ano, 28% do consumo de furfural foi usado na produção de álcool furfurílico, o qual foi maioritariamente aplicado no fabrico de resinas furânicas. Na Europa, o consumo de furfural mantém-se quase constante desde 1996 e estima-se em 40.000 toneladas por ano.

A tecnologia utilizada na China para a produção de furfural é de baixo-custo. No entanto, apresenta um rendimento muito baixo (30-35%) e um consumo elevado de energia quando comparada com novas tecnologias cujo rendimento é de cerca de 55% com menores gastos energéticos.^[12]

O crescente interesse por produtos produzidos a partir de fontes de matéria-prima renovável tem suscitado o interesse de países industrializados como os EUA e países europeus e estimulado a investigação científica a nível mundial no sentido de melhorar a rentabilidade dos processos existentes e/ou desenvolver novas tecnologias competitivas de produção de furfural.

1.3 Processos Catalíticos

Os processos químicos consistem em reacções químicas para a transformação de matéria-prima em produtos químicos de valor acrescentado, reacções estas que se pretendem rápidas e que o produto final seja produzido com menor custo possível. Para este efeito, a utilização de um catalisador é fundamental.

Um catalisador é um composto químico orgânico ou inorgânico regenerável (não se consome na reacção catalítica) e que aumenta a velocidade de uma reacção.^[13] As principais propriedades catalíticas são, a actividade, selectividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica, que dependem, por exemplo, do método de preparação e da composição, estrutura cristalina e sistema poroso do catalisador.

Os catalisadores podem ser mássicos ou suportados. Os catalisadores suportados são constituídos por um suporte (inerte ou activo) que confere porosidade e resistência mecânica, sobre o qual se dispersa uma substância activa, e são os mais utilizados industrialmente. Os

suportes comumente utilizados são sílica, alumina, aluminossilicatos amorfos, zeólitos (aluminossilicatos cristalinos e microporosos) e carvão activado.

Os métodos de síntese de catalisadores suportados podem ser: síntese sol gel, precipitação ou co-precipitação, impregnação das espécies activas num suporte preparado previamente. As operações unitárias que se seguem à síntese do catalisador são geralmente, filtração do sólido formado, lavagem para remoção de reagentes/solventes, secagem e calcinação do sólido. No caso da impregnação de espécies activas, os contra-íões dos sais precursores das espécies activas devem ser facilmente removidos por lavagem (ex. no caso de cloreto, sulfato) ou por decomposição a baixas temperaturas (ex. no caso de nitrato, carbonato). Antes da reacção catalítica, o catalisador pode ainda ser activado (ex. para efeitos de desidratação do catalisador ou para reacções redox de espécies metálicas suportadas). As etapas de calcinação e activação são também importantes pois podem conferir ao agente activo uma melhor dispersão sobre o suporte catalítico.^[14]

1.3.1 Processos Industriais de Produção de Furfural

Genericamente, os processos industriais de produção de furfural são realizados em reactores contínuos ou descontínuos, nos quais as hemiceluloses são sujeitas a um pré-tratamento em meio ácido e convertidas em xilose, que posteriormente é desidratado dando origem ao furfural. O rendimento teórico de furfural a partir de uma pentosana é de aproximadamente 72.7%.^[6, 9-10]

Depois do tratamento físico e químico aplicado aos materiais lenhocelulósicos, estes são carregados para um digestor e misturados com uma solução aquosa de ácidos minerais, que actuam como catalisadores. Esta mistura é mantida a uma temperatura desejada de reacção. O furfural é continuamente recuperado utilizando uma série de colunas de destilação, evitando as perdas de furfural causadas por reacções de condensação e/ou resinificação. A concentração de furfural na corrente de saída é normalmente cerca de 3% (m/m). As condições típicas de reacção são^[6]:

- 3-6% $m_{\text{ácido}}/m_{\text{solução+biomassa}}$ de ácido mineral
- Solução ácida de razões mássicas 2:1 e 3:1 de materiais lenhocelulósicos
- Temperatura entre 170°C e 185°C
- Tempo de reacção de aproximadamente 3 h

Em seguida, descrevem-se alguns dos processos mais utilizados na indústria.

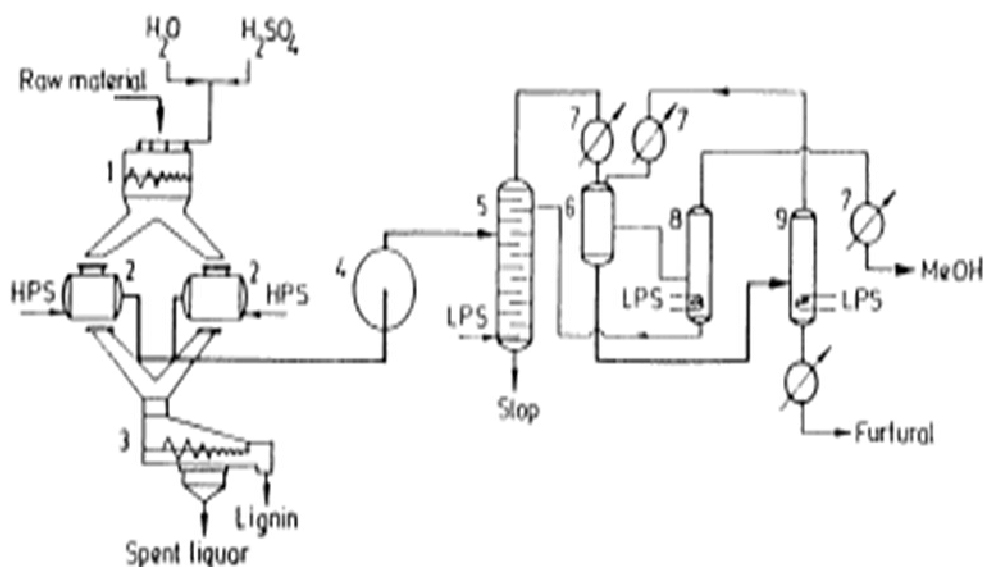
1.3.1.1 Processo QUAKER OATS

O processo industrial de produção de furfural mais antigo é o processo descontínuo Quaker Oats patenteado em 1922 nos EUA pela companhia com o mesmo nome. A Figura 1.8

mostra que este processo é caracterizado por dois estágios. Num primeiro estágio a matéria-prima (casca de aveia) é misturada com ácido sulfúrico diluído, que actua como catalisador, num reactor cilíndrico. Esta mistura é aquecida por injeção de vapor de água a alta pressão até atingir 153 °C, durante 5 h. Nestas condições ocorre a hidrólise das pentosanas a pentoses. Num segundo estágio, as pentoses são desidratadas a furfural, formando-se assim uma mistura de furfural (35%) e água (65%). Os resíduos de ácido e biomassa não digerida são removidos e a recuperação de furfural é feita por arrastamento de vapor a baixa pressão para uma coluna de destilação azeotrópica. Após a destilação observa-se, na mistura, a formação de duas fases líquidas distintas, uma fase líquida inferior (maior massa volúmica) que contém maior teor em furfural, cerca de 96% e uma fase líquida menos densa com cerca de 8% de furfural em água. Estas fases são separadas num decantador, a fase mais densa é novamente recuperada para um outra coluna de destilação azeotrópica e a fase mais aquosa é transferida para uma coluna de destilação de furfural a pressão reduzida.^[9]

Apesar de este processo ser um dos mais utilizados, apresenta várias desvantagens. O tipo de reactor utilizado não suporta pressões muito elevadas e consequentemente a temperatura é mais baixa que a temperatura óptima de operação, provocando tempos de residência mais elevados e a necessidade de se utilizar uma maior quantidade de ácido. Como consequência, a quantidade de resíduos ácidos aumenta e torna-se necessário o revestimento dos reactores de modo a evitar a corrosão das paredes, tendo sido adoptados, pela Quaker Oats, tijolos de carvão com um revestimento de cimento à prova de ácido. Por outro lado, o aumento do tempo de reacção favorece as reacções de degradação do furfural, diminuindo o rendimento do processo.

O rendimento de furfural obtido para este processo é de 41-56% do valor teórico.^[9]



(1) Misturador, (2) Reactores, (3) Prensa, (4) Caldeira Secundária, (5) Coluna de Destilação Azeotrópica, (6) Decantador, (7) Condensadores, (8) Coluna de Recuperação, (9) Coluna de Destilação do Furfural
HPS: Vapor a pressão elevada
LPS: Vapor a pressão reduzida

Figura 1.8: Processo descontínuo de Quaker Oats ^[9]

Nos anos 60, a Quaker Oats associou-se a uma outra companhia para o desenvolvimento de um processo contínuo numa unidade de produção de furfural, na Flórida, EUA. ^[9] Neste processo, Figura 1.9, o equipamento utilizado era mais simples que no processo anterior, e consistia em três unidades principais, uma prensa, um reactor e um sistema de descarga. A matéria-prima (bagaço de cana-de-açúcar) era previamente sujeita a um pré-tratamento com vapor de água a baixa pressão de modo a aumentar o seu teor em água, funcionando como “lubrificante” aquando da passagem pela prensa. O reactor era constituído por quatro secções horizontais em série de 16 m de comprimento cada. A alimentação ao reactor era feita directamente da prensa, com adição de ácido sulfúrico, e a mistura era sujeita a uma pressão de vapor de 10.888 atm (sobreaquecido a 650 °C). Esta elevada temperatura permitia diminuir significativamente o tempo de residência no reactor, para 1 h. Seguidamente, a mistura passava para o sistema de descarga, constituído por duas válvulas pistão e uma câmara. Quando a primeira válvula abria (com a segunda fechada), a câmara enchia com os produtos sólidos e vapor à pressão do reactor. Ao abrir a segunda válvula (com a primeira fechada), os produtos eram introduzidos num ciclone onde os sólidos eram separados do vapor. Com este processo, o rendimento em furfural obtido foi de 55%.

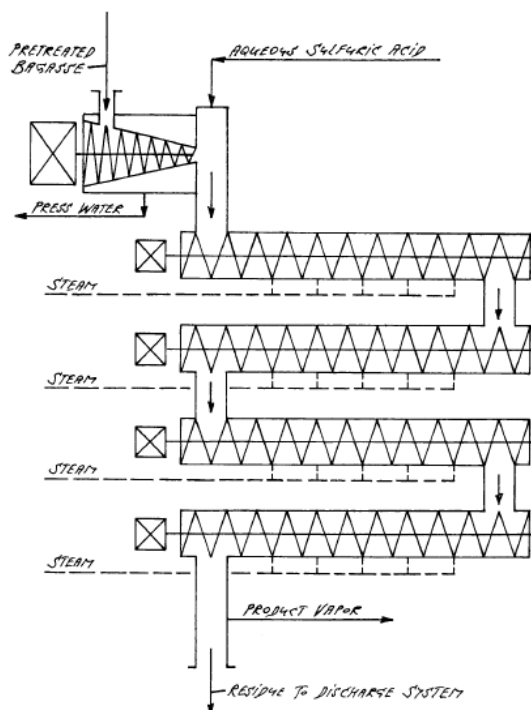
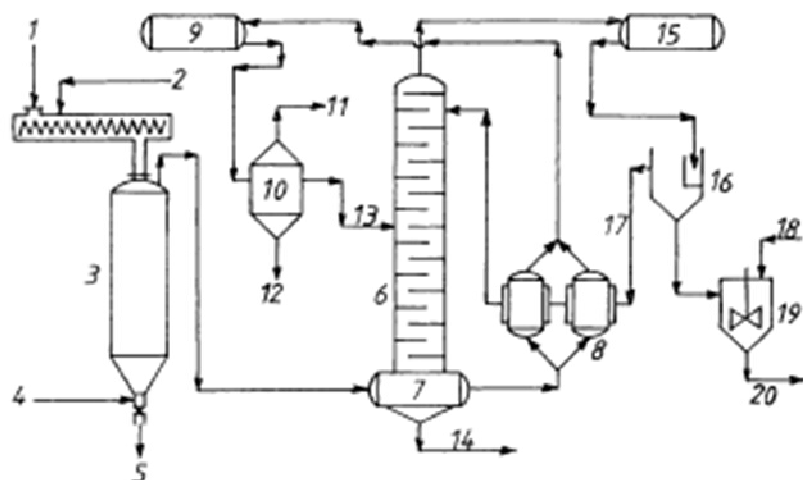


Figura 1.9: Processo contínuo de Quaker Oats ^[9]

No entanto, a unidade de produção que adoptou este processo foi encerrada em 1997, referindo que os elevados tempo e custo de manutenção dos equipamentos, falta de boas relações com o fornecedor da matéria-prima e o desinteresse gradual da empresa no mercado do furfural foram as principais razões.^[9]

1.3.1.2 Processo Descontínuo utilizado na China

A China é, como já foi referido, o maior produtor industrial de furfural. O processo adoptado, Figura 1.10, é uma optimização do processo Quaker Oats. São usados reactores de aço de liga leve com menor diâmetro e com parede de espessura de aproximadamente 50 mm sem revestimento. A matéria-prima é espigas de milho, previamente moídas e peneiradas até se atingir um tamanho de partícula entre 20-30 mm. Tal como no processo anterior, o catalisador utilizado é uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 4%. A mistura é sujeita a uma pressão de vapor de 6-7 atm e uma temperatura de 160 °C durante 4-5 h. O reactor é descarregado em 20 s, através da abertura de uma válvula inferior. A corrente efluente (vapor) contendo furfural é directamente recolhida para o ebulidor da coluna de destilação azeotrópica, evitando assim a utilização de um segundo gerador de vapor. A fase menos densa é directamente libertada para a atmosfera em vez que utilizar uma segunda coluna para a recuperação desta fase. O rendimento de furfural obtido neste processo é de aproximadamente 50%.^[9]



(1) Matéria-prima, (2) H_2SO_4 , (3) Reactor, (4) Vapor, (5) Resíduos, (6) Coluna de Destilação Azeotrópica, (7) Ebulidor, (8) Permutadores, (9) Refrigerador, (10) Tanque Flash, (11) Vapores não condensáveis, (12) Sólidos, (13) 5% de Furfural, (14) 2% de CH_3COOH , (15) Condensador, (16) Decantador, (17) Fase aquosa, (18) 7% Na_2CO_3 (aq), (19) Reactor, (20) Furfural para refinação

Figura 1.10: Processo Descontínuo Chinês (Shanying, 2500 ton/ano com 6 reatores)^[9]

1.3.1.3 Processo Contínuo utilizado na China

O processo contínuo utilizado na China surgiu da necessidade em aumentar o rendimento em furfural e diminuir os custos de investimento, manutenção e energia do processo descontínuo. Foi desenvolvido a partir do processo Quaker Oats e designado por Tecnologia Chinesa Huaxia.^[6] O processo contínuo envolve um passo inicial de pré-tratamento da matéria-prima e outros três passos principais: hidrólise, refinação e recuperação de produtos.

A matéria-prima utilizada, normalmente, é espigas de milho, peneiradas até se obterem partículas com diâmetros entre 3 e 10 mm. Depois do pré-tratamento, a matéria-prima é alimentada a reatores de leito fixo ou digestores de aço, revestidos com tijolos à prova de ácido. É adicionado ácido sulfúrico e a mistura é aquecida até uma temperatura próxima de 150 °C. Forma-se uma fase líquida e uma fase de vapor saturado, esta última com elevado teor em furfural. A corrente de vapor saturado é filtrada, para remoção de partículas sólidas, e condensada por arrefecimento até 60 °C. Para reaproveitamento da água arrefecida e energia é inserido um gerador de vapor que será usado na destilação. A mistura contendo furfural é então introduzida numa coluna de destilação, onde é separada em duas frações: a fração menos densa entra de novo no circuito por refluxo e a fração mais densa e rica em furfural é refinada por destilação azeotrópica. A fração de furfural contém uma pequena percentagem de água e

ácido, e é neutralizada com carbonato de sódio antes da refinação. A refinação do furfural e subprodutos é levada a cabo numa coluna de destilação azeotrópica, onde a fracção de furfural é continuamente alimentada pelo topo da coluna. As fracções mais leves resultantes do processo de destilação, contendo por exemplo, acetona e metanol, são recolhidas no topo da coluna e a fracção de destilado é recolhida para tanques de armazenamento sob vácuo a diferentes razões de refluxo.

Esta destilação dinâmica tem como vantagens a eficiência do equipamento e uso de energia, recuperação de subprodutos, elevados rendimento e pureza (98.5-99.5%) de furfural.^[6] No entanto, estes processos apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, produzem muitos resíduos e a utilização de ácidos minerais, nomeadamente o ácido sulfúrico, provoca graves problemas de corrosão dos equipamentos e de segurança, e tornam difícil a separação do catalisador dos produtos de reacção.

Na tentativa de aumentar os rendimentos de furfural, foram desenvolvidos alguns processos, tais como os descritos abaixo. Têm sido investigados processos a temperaturas elevadas (200-250 °C) de forma a diminuir os tempos de residência e os volumes dos reactores e diminuir as perdas de furfural.^[9]

1.3.1.4 Processo SUPRATHERM

O processo Supratherm foi desenvolvido e testado no final dos anos 80. É um processo de hidrólise contínua, que opera a temperaturas entre os 200-240 °C. O bagaço de cana-de-açúcar é utilizado como matéria-prima e o ácido sulfúrico como catalisador. Neste processo, o reactor é reduzido a um simples tubo, de menor volume que os usados em outros processos, permitindo menores tempos de residência. A mistura matéria-prima/catalisador é sujeita a um pré-tratamento com vapor a alta pressão e 230 °C. Esta mistura é depois introduzida num ciclone, que opera a baixa pressão, e separada em duas fases: uma fase de vapor rica em furfural e uma fase líquida residual. Devido à súbita descompressão entre o reactor e o ciclone, a concentração de furfural na fase de vapor é elevada e este é libertado por cavitação. Deste modo, o furfural é recuperado com maior eficiência quando comparado com processos de recuperação de transporte por difusão. Depois da separação, a fase residual é recuperada e grande parte do ácido é recuperado e reutilizado. A temperatura elevada a que processo ocorre e a diminuição do tempo de residência no reactor diminuem as perdas de furfural em reacções consecutivas, aumentando assim o rendimento em furfural, tornando o processo Supratherm, num processo vantajoso. No entanto, este processo acarreta elevados custos de investimento e manutenção. Posteriormente, e numa tentativa de melhorar ecologicamente o processo, eliminando o uso de ácido sulfúrico como catalisador, e tendo em conta que se formam ácidos

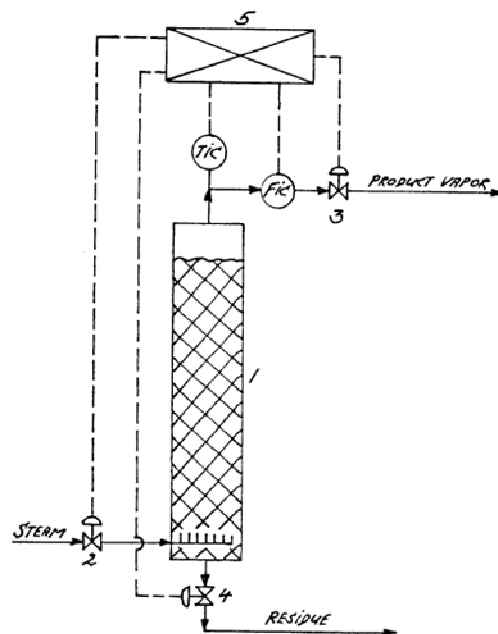
orgânicos a partir da matéria-prima, constatou-se que a produção de furfural sem recorrer ao ácido sulfúrico é possível e sem perdas no rendimento de furfural.^[15]

1.3.1.5 Processo SUPRAYIELD

O processo industrial de produção de furfural Suprayield, foi desenvolvido pela companhia Bosch Projects, em Durban, África do Sul, e patenteado em 2001. O processo foi desenvolvido com vista a evitar as reacções entre moléculas de furfural-furfural e furfural-intermediários que conduzem à formação de produtos indesejáveis e à perda de furfural, diminuindo o rendimento dos processos. Ultrapassa problemas de ineficiência energética, melhora a pureza do produto final e diminui os efluentes tóxicos, utilizando como operação principal a destilação *flash* adiabático. Esta operação consiste numa despressurização rápida dentro do reactor dando origem a duas correntes saturadas em equilíbrio, uma em fase líquida e outra em fase de vapor.

Analítica e teoricamente, para que se obtivesse um rendimento em furfural de 100%, o meio reaccional deveria ser mantido em estado de ebulição e o furfural formado na fase líquida seria transferido quase instantaneamente para a fase de vapor. No entanto, esta situação ideal não é alcançável com injeção de vapor, pois o vapor condensado é termodinamicamente incapaz de manter em ebulição uma solução aquosa de pentoses devido à elevação ebullioscópica.

O processo Suprayield, representado na Figura 1.11, atinge esta situação ideal através do processo *flash* contínuo que ocorre dentro do reactor. Tecnicamente é um processo simples. A matéria-prima, pré-tratada ou não, entra no reactor, este é aquecido rapidamente, por injeção de vapor, até uma certa temperatura. Para que ocorra a desejada diminuição de pressão e temperatura, é aberta uma válvula que cria um fluxo constante de vapor causando uma despressurização gradual dentro do reactor, que deve ser controlada de modo a que a velocidade de vaporização coincida com a velocidade de produção de furfural, minimizando o tempo de retenção do furfural na fase líquida. Quando se atingem a pressão e temperaturas desejadas a válvula é fechada. Se no final deste período não se obtiver mais furfural, este e o resíduo obtido são recolhidos. Se, por outro lado, se continuar a formar furfural, o reactor é re-aquecido e submetido a outro processo de despressurização e assim continuamente. As perdas de furfural apenas ocorrem durante o período de aquecimento enquanto a mistura reaccional não estiver em ebulição.



(1) Reactor, (2) e (3) Válvula de controlo, (4) Válvula de descarga, (5) Unidade de controlo

Figura 1.11: Processo SUPRAYIELD^[9]

Como seria de esperar, este processo opera com temperaturas e pressões mais elevadas que os descritos anteriormente: temperatura inicial de 240 °C e uma temperatura final maior que 180 °C. A pressão a que o reactor é sujeito é de 30 atm, inicialmente diminuindo para 15 atm depois da despressurização.^[9]

Devido à elevada temperatura inicial de reacção, o uso de catalisadores ácidos neste processo é evitável, no entanto, na necessidade de se utilizar um catalisador ácido, o catalisador usado não será o ácido sulfúrico, mas sim o ácido fosfórico, H_3PO_4 , um ácido fraco, mas forte o suficiente para o propósito que é utilizado, esta característica, faz deste processo, um processo vantajoso, ecologicamente mais viável e com menores custos de investimento e manutenção.^[16]

Na tabela seguinte encontram-se resumidas as principais características de cada um dos processos industriais de produção de furfural descritos e outros que também foram desenvolvidos para o mesmo fim.

Tabela 1.1: Características dos processos industriais utilizados na produção de furfura^[6, 9, 17]

Processo Industrial	Tipo de Processo	Catalisador	Temperatura inicial (°C)	Tempo de residência/reacção (h)	Rendimento em Furfural (%)
Quaker Oats	Descontínuo	H ₂ SO ₄	153	5	35
Chinês	Descontínuo	H ₂ SO ₄	160	4-5	50
Agrifurane	Descontínuo	H ₂ SO ₄	177	4-5	
Quaker Oats	Contínuo	H ₂ SO ₄	650	≈ 1	55
Tecnologia Huaxia	Contínuo	H ₂ SO ₄	180	< 4	50
Supratherm	Contínuo	Auto-catalítico	230	< 4	70
Suprayield	Contínuo	H ₃ PO ₄	240	≈ 2	≈ 100
Rosenlew	Contínuo	Auto-catalítico	180		

1.3.2 Catalisadores Sólidos Utilizados na Produção de Furfural

O furfural é sintetizado a partir da reacção de hidrólise/desidratação de hidratos de carbono utilizando na presença de ácidos minerais, normalmente o ácido sulfúrico, como já foi referido. A utilização deste tipo de ácido é desvantajosa, uma vez que acarreta problemas associados à corrosibilidade, toxicidade, manuseamento e armazenamento do ácido e leva à formação de subprodutos contendo enxofre. Surge assim, a necessidade de desenvolver novos catalisadores, catalisadores “verdes”, que possam ser reutilizados e que sejam mais benéficos economicamente e com menor impacto ambiental.

É neste campo de acção, em que se procuram catalisadores ácidos heterogéneos, estáveis e com elevada eficiência na reacção de hidrólise/desidratação de sacarídeos. Os catalisadores ácidos podem ser classificados de acordo com a natureza dos grupos ácidos em ácidos de Brønsted ou de Lewis. Texturalmente, são um material poroso com elevada área de superfície, onde normalmente, ocorre a reacção. A actividade catalítica depende da força e número de centros activos ácidos acessíveis às moléculas de reagente.

As principais vantagens deste tipo de catalisadores são, o facto de se apresentarem no estado sólido, serem facilmente separados dos meios reaccionais em fase líquida e/ou gasosa, a sua recuperação é relativamente simples e são estáveis em meios reaccionais com elevadas temperaturas e pressões.^[13]

A Tabela 1.2 indica algumas famílias de catalisadores ácidos heterogéneos e exemplos de alguns compostos.

Tabela 1.2: Tipos de catalisadores ácidos heterogéneos.^[8, 14]

Óxidos Mistos	Al ₂ O ₃	-MgO, -ZnO, -CdO, -ZrO ₂ , -WO ₃ , -Cr ₂ O ₃ , -MnO ₃ , -FeO ₃
	SiO ₂	-Al ₂ O ₃ , -TiO ₂ , -ZrO ₂ , -MgO, -CaO, -ZnO, -WO ₃
	TiO ₂	-CuO, -MgO, -ZnO, -CdO, -ZrO ₂ , -Cr ₂ O ₃ , -WO ₃ , -Mn ₂ O ₃ , -Fe ₂ O ₃
Óxidos ou Sulfuretos de metais	ZnO, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , PbO, Cr ₂ O ₃ , WO ₃ , CdS, ZnS	
Ácidos Suportados	Heteropoliácidos, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , CH ₂ (COOH) ₂ suportados em alumina, sílica ou quartzo	
Outros	Zeólitos, zeó-tipos, argilas, carvão activado	

Os catalisadores sólidos porosos apresentam como vantagens:

- Fácil separação dos produtos de reacção
- Elevada selectividade, actividade e estabilidade em diferentes aplicações
- Elevada área superficial e volume de poros
- Maior capacidade de adsorção.

No entanto, a largura dos poros e o tamanho reduzido das partículas de catalisador, pode levar a limitações difusionais, afectando a velocidade global da reacção. Assim, para além das propriedades ácidas, as propriedades texturais são importantes na actividade catalítica e selectividade.^[13, 18]

Nos últimos anos, grupos de investigação estudaram o desempenho catalítico de catalisadores heterogéneos na reacção da xilose a furfural. Moreau e colaboradores estudaram zeólitos na forma protónica obtendo cerca de 70 a 95% de selectividade para o furfural, a cerca de 30% de conversão, com um sistema de solventes bifásico água/tolueno. Dias e colaboradores testaram vários compostos micro e mesoporosos com vários suportes, designadas por MCM-41 contendo grupos ácidos, observando-se conversões na ordem dos 65-80% (selectividades até cerca de 80%) e com rendimento de furfural entre 40 a 70%. A Tabela 1.3 ilustra alguns exemplos destes mesmos estudos.

Neste trabalho, pretende estudar as propriedades físicas e químicas e o comportamento de catalisadores sólidos ácidos do tipo WO_x/ZrO₂.

Este tipo de catalisadores é sintetizado, pelos métodos de impregnação e co-precipitação, a partir de soluções aquosas de oxicloreto e oxinitrato de zircónio e

metatungstato de amónio, a $\text{pH} \approx 10$ e sujeitos a posterior calcinação a temperaturas entre os 500-800 °C. ^[19-22]

São materiais mesoporosos e apresentam uma elevada estabilidade tanto em condições de redução, como de oxidação. São normalmente utilizados nas reacções de isomerização e alquilação de hidrocarbonetos, ^[23-25] devido ao seu forte carácter ácido, conferido pela presença de espécies de WO_x e Zr^{4+} , associados aos centros ácidos de Brønsted e Lewis, respectivamente e apresentam uma área específica entre 50 a 100 m^2/g para sistemas com teor em tungsténio superior a 10%(m/m), o que promove a fase tetragonal de ZrO_2 , termodinamicamente estável.

As características apresentadas são as mais importantes para justificar o uso desta família de catalisadores, que se revelaram mais selectivos e activos que outros materiais similares, por exemplo, catalisadores de zircónia sulfatada usados na reacção catalítica de conversão de alcanos. ^[22]

Tabela 1.3: Catalisadores estudados na literatura para a reacção da xilose em furfural.

Catalisadores	Condições Operacionais	Solventes ^a	Conversão ^b	Rendimento ^c	Selectividade ^d
Zeólitos na forma protónica [26-27]	170 °C	Água e IBMC	55%		35-55%
	Tempo de reacção: 50 min	Água e Tolueno	35-65%		65-90%
MCM-41 contendo ácido 12-tungstofosfórico [27-28]	Tempo de reacção: 4h	DMSO (140°C)	80-90%	55-75%	25-80%
		Água e Tolueno (160°C)	65-80%	40-50%	80%
Heteropoliácidos do tipo Keggin ^e [29-30]	140 °C	DMSO	94-100%	< 70%	20-65%
	Tempo de reacção: 4h	Água e Tolueno	35-75%		25-55%
Heteropoliácidos, Sais ácidos de cério [28, 30-31]	Tempo de reacção: 4h	DMSO (140°C)	60-90%	10-45%	
		Água e Tolueno (160°C)	60-70%	15-35%	
AM-11 (nióbiosilicato microporoso) [28-30]	160 °C Tempo de reacção: 6h	Água e Tolueno	85-90%	43-50%	45-55%
Titanatos, niobatos e titanoniobatos [32]	160 °C Tempo de reacção: 4h	Água e Tolueno	80-97%	55%	50-56%
Al-TUD-1 [33]	170 °C Tempo de reacção: 6h	Água e Tolueno	91%	60%	66%
Zeólito H-Beta (e Compósito Beta/TUD-1) [34]	170 °C Tempo de reacção: 6h	Água e Tolueno	100% (94%)	49% (69%)	49% (74%)

Continuação da Tabela 1.3

Catalisadores	Condições Operacionais	Solventes ^a	Conversão ^b	Rendimento ^c	Selectividade ^d
Zeólito Nu-6(1) delaminado (e H-Nu-6(2)) [35]	170 °C Tempo de reacção: 6h	Água e Tolueno	87% (59%)	46% (28%)	53% (48%)

^a Sistema de solventes bifásico, aquoso/orgânico

^b Conversão de xilose

^c Rendimento de furfural

^d Selectividade para o furfural a ca. conversão de xilose

^e Catalisador dissolve-se em água e actuando como catalisador homogéneo

2 Parte Experimental

2.1 Materiais

Oxicloreto de zircónia octa-hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, 99%), hidróxido de amónio (NH_4OH) (Fluka, 25% NH_3 , ca. 13.3M), metatungstato de amónio (AMT, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich 99%), óxido de di-nitrato de zircónio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, 99%). A água desionizada foi adquirida no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro

2.2 Preparação dos catalisadores

Os óxidos mistos de zircónia e tungsténio foram preparados conforme métodos já descritos na literatura.^[36-38] Foram utilizados dois métodos de síntese diferentes para preparar os catalisadores, método de impregnação e método de co-precipitação.

Os materiais ZrO_2 , $\text{ZrO}(\text{OH})_x$ e WO_x/ZrO_2 foram preparados pelo método de impregnação e os materiais $\text{ZrW}(\text{Cl})$ e $\text{ZrW}(\text{NO}_3)$ foram preparados pelo método de co-precipitação. Todos os materiais foram sujeitos a moagem num almofariz de quartzo e peneirados para recolher a fracção de granulometria no intervalo $[150;106] \mu\text{m}$ ($[100;140]$ mesh).

2.3 Preparação do suporte $\text{ZrO}(\text{OH})_x$

O suporte de zircónia foi preparado através de duas soluções:

Solução A: solução aquosa de 100 mL com 16.12 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.5M) diluído em água desionizada

Solução B: 1 L de solução de hidróxido de amónio, NH_4OH , em água desionizada com pH entre 10 e 11.

Adicionou-se a solução A a 100 mL da solução B, gota-a-gota, durante 1 h, resultando na precipitação de um pó branco e formação de duas fases aquosas. O controlo de pH foi efectuado com um eléctrodo (Senso Direct Type 230), adicionando gotas de NH_4OH e tendo-se registado um pH de 10.46 no final da adição. Após agitação (600 rpm) durante 1 h à temperatura ambiente, o sólido foi filtrado e submetido a cerca de 10 lavagens com a solução de NH_4OH de forma a eliminar os iões cloreto presentes no precipitado, cuja presença em amostras do líquido sobrenadante foi detectada usando AgNO_3 . Por fim, o precipitado obtido foi seco a 110°C durante 24 h.

2.4 Preparação do catalisador suportado WO_x/ZrO_2 pelo método de impregnação

O catalisador WO_x/ZrO_2 foi preparado por impregnação a partir de uma solução aquosa de 10 mL contendo 417.5 mg de AMT (0.013M), de modo a obter 15%(m/m) de WO_3 a partir de 2 g de suporte $\text{ZrO}(\text{OH})_x$. A solução foi aquecida num banho a $T \approx 112^\circ\text{C}$, com agitação, libertando o excesso de água. Posteriormente foi lavada com uma solução aquosa de NH_4OH ($\text{pH} \approx 10$) e o sólido obtido foi depois seco em estufa a 110°C , moído e peneirado (<140 mesh). Separou-se 1 g de sólido para calcinação (em atmosfera de ar) a 800°C durante 3 h (velocidade de aquecimento $1^\circ\text{C}/\text{min}$).

Foi realizada uma segunda síntese, em que se pretendia 10%(m/m) de WO_3 . Neste caso, a concentração de AMT foi de 0.0087M. Do sólido obtido separaram-se 2 g, 1 g para calcinação a 800°C e 1 g para calcinação a 700°C , durante 3 h (velocidade de aquecimento $1^\circ\text{C}/\text{min}$).

2.5 Preparação dos catalisadores suportado $\text{ZrW}(\text{Cl})$ e $\text{ZrW}(\text{NO}_3)$ pelo método de co-precipitação

Para o catalisador $\text{ZrW}(\text{Cl})$ prepararam-se três soluções:

Solução A: 50 mL de solução aquosa contendo 8.0640 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.5M), usando água desionizada;

Solução B: 1 L de solução de hidróxido de amónio, NH_4OH , em água desionizada com pH entre 10 e 11;

Solução C: 0.6401 g de AMT diluído em 20 mL de solução B.

Adicionou-se a solução A à solução C, gota-a-gota, mantendo o $\text{pH} \approx 10$ com solução aquosa de NH_4OH .

Depois da adição a solução foi separada em duas partes e sujeita a dois tratamentos diferentes: refluxo a 100°C durante 24 h (amostra A); e condições hidrotérmicas (em autoclave) durante 24 h a 195°C (amostra B). Em seguida, as amostras foram lavadas com água desionizada a $\text{pH} \approx 10$, para a remoção dos iões cloreto. Efectuou-se o teste com AgNO_3 e depois de confirmada a ausência de iões cloreto, as amostras foram colocadas numa estufa a 110°C durante a noite. Finalmente 1 g de cada uma das amostras, A e B, foi calcinada, numa mufla, em atmosfera de ar, a 800°C durante 3 h.

O catalisador $\text{ZrW}(\text{NO}_3)$ foi preparado de modo semelhante com as seguintes soluções:

Solução D: 50 mL de solução aquosa contendo 8.483g de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5M) diluído em água desionizada;

Solução E: 0.6381 g de AMT diluído em 20mL de solução B;

Adicionou-se, gota-a-gota, a solução D à solução E, mantendo o $\text{pH} \approx 10$ com NH_4OH .

O procedimento é igual ao anterior, excluindo as lavagens, obtendo-se duas amostras C e D, provenientes dos dois tratamentos diferentes, refluxo e condições hidrotérmicas em autoclave, respectivamente. As condições para o tratamento de calcinação foram também as mesmas.

Os sólidos obtidos foram moídos e peneirados (<140 mesh).

2.6 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram sujeitos a várias técnicas de caracterização de forma a se obter informação sobre a sua morfologia, fase cristalina, composição química e grupos superficiais.

As análises de técnica de DRX (difracção de raios-X de pós), que permite investigar as fases cristalinas, foram realizadas com um difractómetro de raios-X Philips X'Pert modelo MPD, com radiação monocromática de CuK α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$). Os difractogramas foram registados entre 3° e 115° 2 θ com um passo de 0.04° 2 θ e 29.9 s por ponto, acondicionando as amostras num suporte de vidro à temperatura ambiente. As análises foram realizadas pela Doutora Sofia Bruno e pela Doutora Rosário Soares no Laboratório Central de Análises, Universidade de Aveiro.

Para a análise semi-quantitativa das fases monoclinica e tetragonal da zircónia e óxidos de tungsténio nos materiais, utilizou-se o método RIR (Reference Intensity Ratio), usando coríndon¹ como referência através da Equação 2.1. A intensidade (I_{ia}) da fase é medida e obtém-se a fracção mássica dessa mesma fase (X_a),

$$I_{ia} = \frac{K_{ia} X_a}{\rho_a \mu} \quad \text{Equação 2.1}$$

em que I_{ia} corresponde à intensidade da reflexão i para a fase a, K_{ia} é o factor de multiplicidade que engloba factor de polarização de Lorentz, factor de temperatura + factor de escala para a reflexão i na fase a, X_a é a fracção mássica da fase a (%(m/m)), ρ_a é a densidade da fase a e μ um coeficiente linear de atenuação.

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C foram medidas usando um equipamento volumétrico automático Gemini 2375 da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas a 250 °C. A partir das isotérmicas estimaram-se a área específica de BET (S_{BET}) cujos valores são calculados para o intervalo de pressões relativas [0.01-0.10], o volume de poros (V_p) calculado de acordo com a regra de Gurvitsch para $p/p_0 \sim 0.98$ e o diâmetro de

¹ Coríndon: forma cristalina de óxido de alumínio (Al₂O₃) com traços de ferro, titânio e cromo. É o segundo material conhecido com maior grua de dureza, a seguir ao diamante.

poros (D_p), que corresponde ao valor máximo da curva de distribuição de largura de poros (DLP) calculada usando o método de BJH aplicado à curva de adsorção.

As análises de espectrometria ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Analysis Emission Spectrometry) foram realizadas num equipamento ICP Jobin Yvon Activa-M pela Dra. Lina Carvalho, Laboratório Central de Análises, Universidade de Aveiro.

A técnica espectroscópica de Raman permite identificar grupos superficiais dos catalisadores. Os espectros de Raman foram obtidos por um FT-Raman (modelo Bruker RFS 100/s, $\lambda=1064$ nm) a 10, 25 e 200 mW com 200 scans e resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo de frequências de $200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

As técnicas de SEM e EDS foram efectuadas para análise da morfologia e composição química (semi-quantitativa), respectivamente. As imagens foram gravadas usando um instrumento HR-SEM-SE/EDS Hitachi (modelo SU-70) e Bruker (modelo Quantax 400), pela Doutora Marta Ferro no Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.

2.7 Testes Catalíticos

As reacções da xilose em meio aquoso com co-solvente orgânico, tolueno, foram realizadas sob atmosfera de azoto, a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ com agitação de 600 rpm em modo descontínuo, para vários tempos de reacção de 30 min, 1h, 2h, 4h e 6h. Utilizaram-se micro-reactores fechados de 5 mL, com agitador magnético. Os reactores foram carregados com 30 mg D-xilose, 20 mg de catalisador e 1mL de mistura de solventes, com 0.30 mL de água e 0.70 mL de tolueno. Foi considerado como tempo zero o instante em o reactor foi imerso no banho de óleo. No final de cada uma das reacções, retirou-se uma amostra para um ependorf de 1.5 mL, submeteu-se a uma centrifugação durante 15 min a 3500 rpm. No final da centrifugação, separou-se as fases, orgânica e aquosa.

A fase aquosa foi analisada utilizando um HPLC equipado com uma bomba Knauer K-1001 e uma coluna de troca iónica PL Hi-Plex H de dimensões 300×7.7 (i.d.) mm (Polymer Laboratories Ltd., UK) acoplada a um detector de índice de refração diferencial Knauer 2300 (para a xilose) e um detector de UV Knauer K-2600 (280nm para o furfural). Como eluente foi usada uma solução de H_2SO_4 com um caudal de 0.6 mLmin^{-1} e a temperatura da coluna foi mantida a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O furfural presente na fase orgânica foi quantificado utilizando um HPLC equipado com uma bomba Gilson 306 e uma coluna Spherisorb ODS S10 C18 acoplada a um detector UV/vis (280nm). A fase móvel é de 30% (v/v) de metanol em solução aquosa com um caudal de 0.7 mLmin^{-1} .

Calcula-se a conversão da D-xilose em função do tempo reaccional (t) e a selectividade para o furfural a uma determinada conversão ao tempo t, através das Equações 2.2 e 2.3, respectivamente:

$$x(\text{percentual}) = \frac{n_{i,xilose} - n_{xilose}(t)}{n_{i,xilose}} \times 100 \quad \text{Equação 2.2}$$

$$selectividade(\text{percentual}) = \frac{n_{FUR}(t)}{n_{i,xilose} \times x(\text{percentual})} \times 10^4 \quad \text{Equação 2.3}$$

$$rendimento = \frac{x(\%) \times selectividade(\%)}{100} \quad \text{Equação 2.4}$$

em que $n_{i,xilose}$ é o número de moles inicial de xilose, $n_{xilose}(t)$ é o número de moles de xilose ao tempo t, n_{FUR} corresponde ao número de moles de furfural formadas ao tempo t.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

As propriedades físico-químicas dos materiais do tipo WO_x/ZrO_2 dependem do método de síntese e da temperatura de calcinação. De acordo com a literatura, os materiais preparados por impregnação ou co-precipitação apresentam propriedades estruturais, ácidas e catalíticas diferentes.^[39]

Neste trabalho, os catalisadores foram sintetizados pelos métodos de impregnação ou de co-precipitação. Para os materiais preparados por impregnação, variou-se a temperatura de calcinação e o teor de tungsténio, o que pode afectar as propriedades texturais e a dispersão de tungsténio no suporte catalítico. No caso dos materiais preparados por co-precipitação, usaram-se dois precursores, sais de zircónio, diferentes (diferem nos contra-íons, cloreto ou nitrato). De acordo com a literatura, a natureza do sal precursor pode influenciar as propriedades texturais.^[25]

3.1.1 Difracção de Raios-X de Pós

Os DRX de pós fornecem informação sobre as fases cristalinas dos materiais. O material $\text{ZrO}(\text{OH})$ é amorfo (Figura 3.1), o que está de acordo com o previsto, uma vez que a formação de estruturas cristalinas verifica-se apenas para as amostras sujeitas a tratamento térmico a elevada temperatura.^[40-42]

A zircónia pode apresentar três fases cristalinas estáveis, monoclinica, tetragonal e cúbica, cujas proporções e transformações dependem de grupos funcionais (ex. sulfato) ou iões metálicos que são adicionados à zircónia. De acordo com a literatura, para os materiais preparados, é de esperar a presença das fases monoclinica, $\text{ZrO}_2(\text{M})$, e tetragonal, $\text{ZrO}_2(\text{T})$.^[21, 40-41] O material ZrO_2 (obtido por calcinação da amostra $\text{ZrO}(\text{OH})_x$) apresenta dois picos de maior intensidade relativa para ângulos $2\theta = 28.15^\circ$ e $2\theta = 31.4^\circ$ correspondentes à fase termodinamicamente estável $\text{ZrO}_2(\text{M})$ e um pico de menor intensidade relativa, $2\theta = 30.15^\circ$ correspondente a $\text{ZrO}_2(\text{T})$ metaestável.^[21, 24, 40] Tendo em conta a intensidade relativa destes picos, a zircónia encontra-se essencialmente na sua fase monoclinica.

Na Figura 3.1 estão representados os DRX das amostras sintetizadas pelo método de impregnação, com teor de W de 15%(m/m) e 10%(m/m), e calcinadas a 700 e 800°C. Os picos de maior intensidade correspondem a $\text{ZrO}_2(\text{T})$ e observam-se picos de baixa intensidade característicos de $\text{ZrO}_2(\text{M})$. Para os dois materiais $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ surgem picos entre 23° e 25° 2θ , característicos de cristais WO_x .^[39, 43] A comparação das amostras com 10%(m/m) de tungsténio calcinadas a 700 ou 800 °C, mostra que a formação de espécies cristalinas de WO_x é

mais significativa para o material calcinado a temperatura mais elevada. Estes resultados sugerem que a dispersão do tungsténio é menos heterogénea para $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m) que para $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10% (m/m). Possivelmente, o tratamento térmico a 800 °C favorece a segregação de espécies de tungsténio formando-se cristalites WO_x na superfície.^[40]

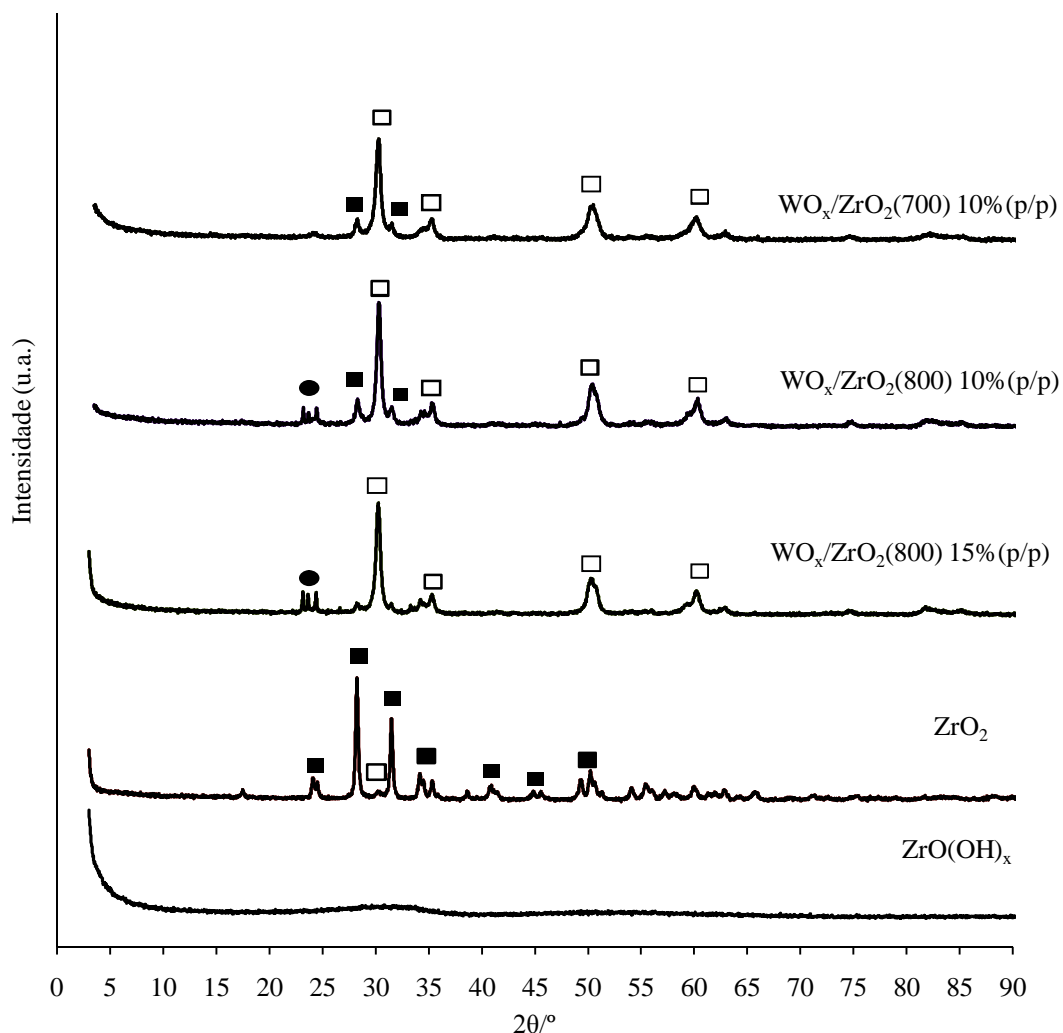


Figura 3.1: DRX de pós para as amostras preparadas pelo método de impregnação, (■) $\text{ZrO}_2(\text{M})$, (□) $\text{ZrO}_2(\text{T})$, (●) WO_x .

A Figura 3.2 representa os DRX obtidos para os materiais preparados por co-precipitação e para comparação apresenta-se o DRX da amostra ZrO_2 . Para todos os materiais preparados por co-precipitação, verifica-se que, independentemente do sal precursor utilizado, a fase dominante é $\text{ZrO}_2(\text{T})$. Não se observam picos característicos das espécies cristalinas de WO_x , excepto para $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$. Os resultados obtidos para as amostras $\text{ZrW}(\text{NO}_3)$ estão de acordo com a literatura, na medida em que o tratamento hidrotérmico promove uma dispersão de W menos heterogénea que o tratamento em refluxo, usando o mesmo sal precursor.^[41] É de

referir que os materiais preparados por co-precipitação foram todos sujeitos a calcinação a 800 °C e, tendo em consideração o efeito da temperatura de calcinação na dispersão do tungsténio, referido acima, seria de esperar a formação de espécies cristalinas de WO_x , como para os materiais preparados por impregnação e calcinados a 800 °C. Estes factos sugerem que o método de preparação destes materiais tem efeitos na dispersão de W e possivelmente na estabilidade térmica dos materiais.

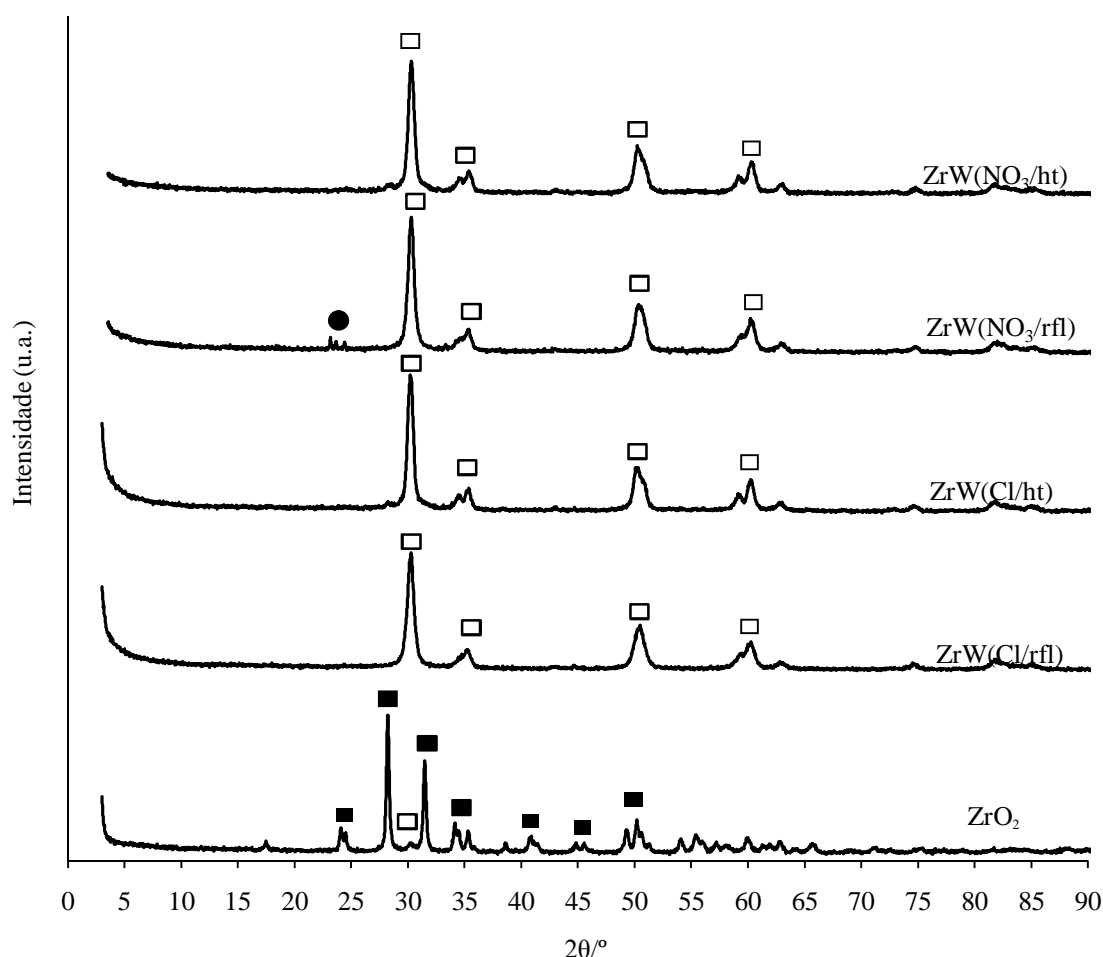


Figura 3.2: DRX de pós para as amostras preparadas pelo método de co-precipitação e ZrO_2 , (■) $ZrO_2(M)$, (□) $ZrO_2(T)$, (●) WO_x .

A análise semi-quantitativa realizada utilizando o método RIR (Tabela 3.1), confirma que todos os materiais preparados por impregnação ou co-precipitação são compostos predominantemente pela fase tetragonal da zircónia.^[41, 44] Segundo Cortés-Jácome e colaboradores^[40] quando estes materiais são preparados pelo método de impregnação, espera-se que os átomos de W se encontrem à superfície dos cristais formados, tal como acontece para a amostra $WO_x/ZrO_2(800)$, enquanto que, ao serem preparados pelo método de co-precipitação,

assume-se que os átomos de W são introduzidos na matriz de ZrO_2 , estabilizando a sua fase estrutural tetragonal.

No caso do método de co-precipitação, o tratamento de refluxo parece contribuir para uma maior estabilização da fase tetragonal da zircónia (não se detectou a fase monoclinica), em comparação com o tratamento hidrotérmico. A fracção de espécies de WO_x para os materiais $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 15%(m/m), $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m) e $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$, estimada por esta análise, é de 14-20%(m/m).

Tabela 3.1: Propriedades físicas dos catalisadores.

Amostra	Análise Semi-Quantitativa de fases cristalinas (%m/m) ⁽¹⁾						
	$\text{ZrO}_2(\text{M})$	$\text{ZrO}_2(\text{T})$	WO_x	$\text{W}/\text{Zr}^{(3)}$	$S_{\text{BET}}^{(2)}$ (m^2/g)	$V_p^{(2)}$ (cm^3/g)	$D_p^{(2)}$ (nm)
ZrO_2	93	7	-	-	12	0.062	3.80
$\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 15%(m/m)	23	57	20	0.081	-	-	-
$\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m)	31	55	14	-	33	0.09	$7 \cdot 10^{(4)}$
$\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m)	35	65	-	0.076	41	0.07	4.5
$\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{rfl})$	-	100	-	0.109	49	0.20	-
$\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})^{(5)}$	23	77	-	0.104 0.199 ⁽⁵⁾	87	0.22	-
$\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$	-	85	15	0.108	56	0.21	-
$\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{ht})$	23	77	-	0.092	51	0.17	-

⁽¹⁾Análise Semi-quantitativa obtida por DRX através do método RIR;

⁽²⁾Estudados a partir das isotérmicas de BET de equilíbrio de N_2 a -196°C ;

⁽³⁾Determinado por EDS: razão atómica W/Zr;

⁽⁴⁾ D_p pertence ao intervalo de valores indicado;

⁽⁵⁾Determinado por ICP:OES, %(m/m)Zr=55.1, %(m/m)W=11, W/Zr=0.199.

3.1.2 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

Estas técnicas de caracterização permitem investigar a morfologia das partículas, assim como o seu tamanho, e a dispersão dos elementos tungsténio e zircónio nos materiais através do mapa de distribuição de elementos químicos (DSM).

O material ZrO_2 , consiste em agregados irregulares de tamanhos diferente, entre 1 μm e 50 μm de largura (Figura 3.3).

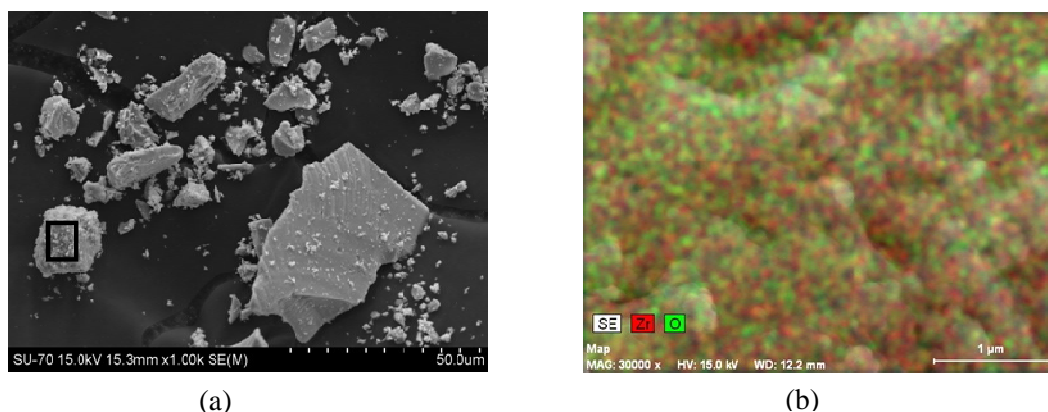
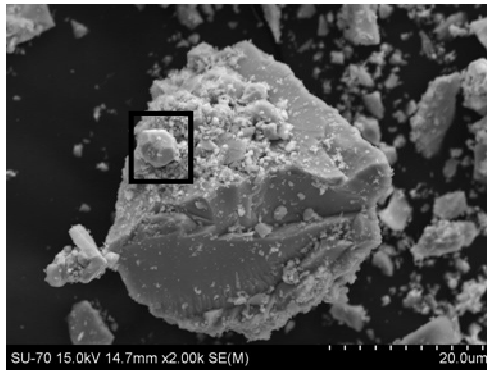


Figura 3.3: Imagem (a) SEM e (b) DSM para ZrO_2

Comparam-se os materiais impregnados com diferente teor de W e calcinados a temperaturas diferentes, $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m) e $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 15%(m/m), Figura 3.4. Morfologicamente, os materiais parecem ser semelhantes a ZrO_2 . Contudo, para o material $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 15%(m/m), a dispersão de W é bastante heterogénea, sendo composto por partículas com uma dispersão de W à superfície aparentemente homogénea (Figura 3.4 a.2) e outras partículas constituídas por cristalites de WO_x de cerca de 3 μm de largura, suportadas em zircónia (Figura 3.4 a.1). Com base na análise de várias zonas da amostra $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m) verificou-se uma dispersão de W à superfície, aparentemente homogénea, e não se encontram cristalites WO_x (Figura 3.4 b.1), contrariamente ao que se observa para os materiais $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$. Estes resultados estão de acordo com os respectivos DRX de pós, na medida em apenas para os materiais calcinados a 800 $^{\circ}\text{C}$ se detectou a presença de WO_x cristalino

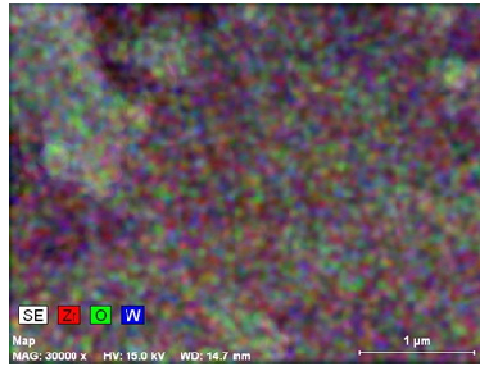
As análises EDS realizadas para $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m) e, por outro lado, para $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 15%(m/m) em zonas da amostra onde parecia existir uma dispersão homogénea de W na superfície, apresentam valores de razão atómica W/Zr superficial semelhantes, ca. 0.08 (Tabela 3.1).



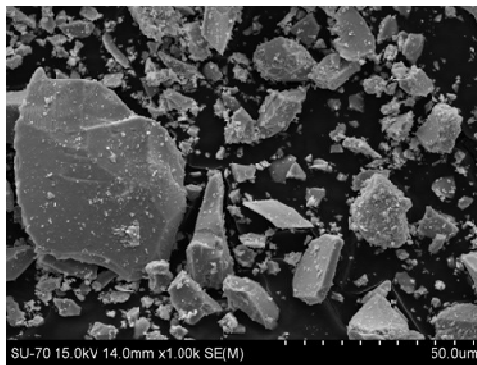
(a)



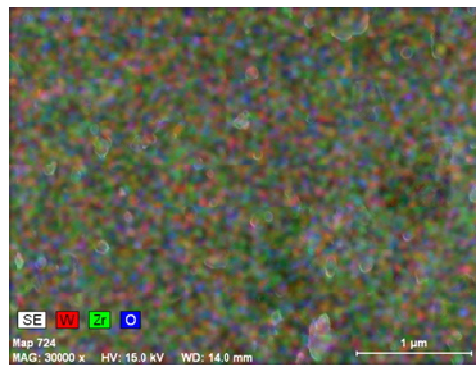
(a.1)



(a.2)



(b)



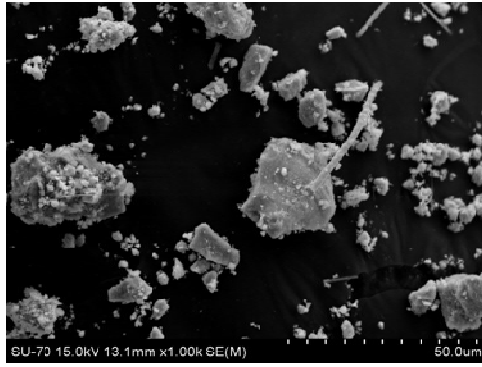
(b.1)

Figura 3.4: Imagem SEM (a) e DSM (a.1) e (a.2) para $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 15% (m/m) e imagem SEM (b) e DSM (b.1) para $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10% (m/m)

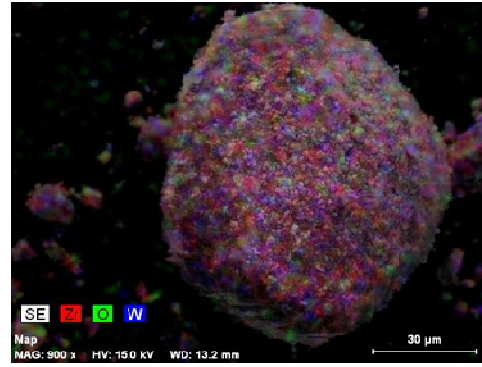
Os materiais preparados por co-precipitação, possuem morfologias semelhantes; agregados irregulares de tamanhos diferentes que podem ter entre 1 μm até 50 μm de largura. Aparentemente, os átomos de W encontram-se dispersos de forma homogénea na superfície dos materiais (Figura 3.5). Contudo, verificou-se por DRX de pós que o material $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$, excepcionalmente, contém WO_x cristalino (Figura 3.2). O facto de não se terem encontrado cristallites de WO_x nesta amostra por SEM e EDS deve-se possivelmente à natureza desta técnica de caracterização (as análises são efectuadas a zonas escolhidas da amostra e não para o *bulk*). De realçar que, para o material $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$ a razão W/Zr superficial é quase metade da determinada por ICP-AES para o *bulk*, mostrando que a dispersão de W no material é heterogénea. O facto de não ter sido detectado WO_x cristalino por DRX de pós de alguns materiais não significa que não existem *clusters* de WO_x , estes podem estar presentes em concentração baixa ou serem pouco cristalinos.

Por EDS, confirmou-se a ausência de átomos de cloro nas partículas e obtiveram-se razões atómicas W/Zr superficiais semelhantes, ca. 0.1. Estes valores de W/Zr são ligeiramente maiores que os observados para os materiais preparados pelo método de impregnação (ca. 0.08), o que pode ter um efeito numa maior estabilização da fase tetragonal, mais predominante nos materiais preparados por co-precipitação.

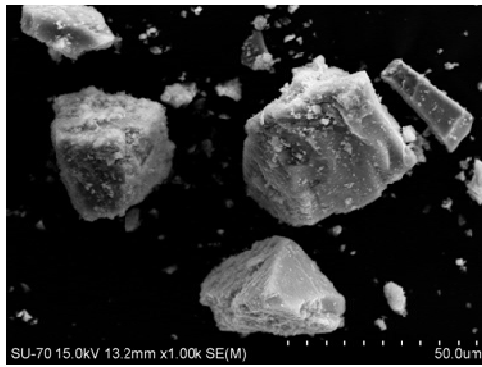
O material $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$ apresenta uma espécie de filamento (Figura 3.5 (a)). Por EDS verificou-se que este filamento corresponde a uma fibra de vidro, o material terá sido contaminado aquando da filtração.



(a)



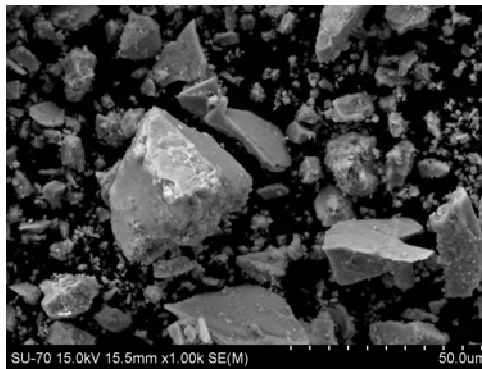
(a.1)



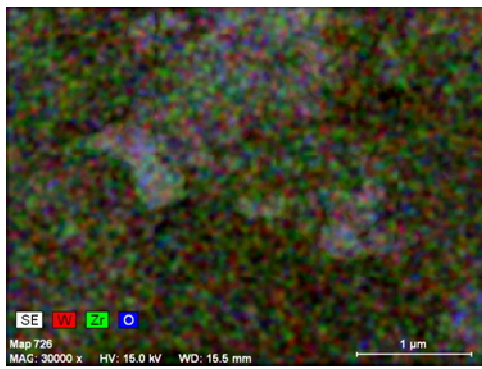
(b)



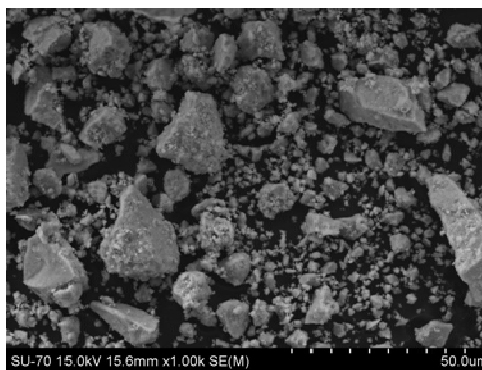
(b.1)



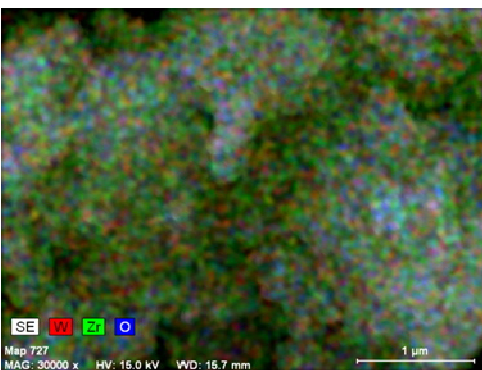
(c)



(c.1)



(d)



(d.1)

Figura 3.5: Imagem SEM (a) e DSM (a.1) para $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$, imagem SEM (b) e DSM (b.1) para $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{rfl})$, imagem SEM (c) e DSM (c.1) para $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$, imagem SEM (d) e DSM (d.1) para $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{ht})$.

3.1.3 Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção-Dessorção de Azoto

Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N_2 a $-196^\circ C$ das amostras apresentam uma histerese (Figura 3.6 e Figura 3.7) e são características de materiais mesoporosos, ocorrendo fenómenos de condensação capilar nos mesoporos (Anexo B).^[14]

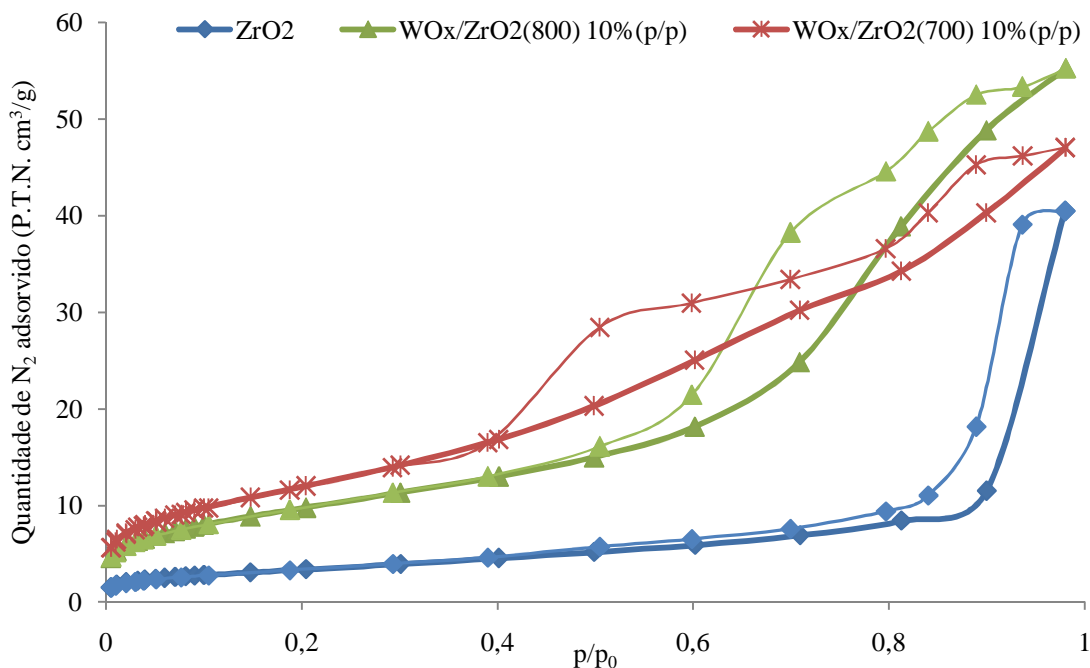


Figura 3.6: Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ para ZrO_2 , $WO_x/ZrO_2(800)$ 10%(m/m) e $WO_x/ZrO_2(700)$ 10%(m/m).

A amostra de zircónia monoclinica (ZrO_2) apresenta a menor área específica ($12\text{ m}^2/\text{g}$) de todas as amostras e uma curva de DLP relativamente larga, com D_p de ca. 3.8 nm , o que está de acordo com o referido na literatura.^[45-46]

No geral, as propriedades texturais dos materiais contendo Zr e W são comparáveis às da literatura para materiais semelhantes.^[38, 40-41] As diferenças de S_{BET} e V_p não são muito grandes, mas observam-se pequenas diferenças (discutidas a seguir) que estão de acordo com os resultados da literatura.

Para os materiais preparadas por impregnação, com o mesmo teor de tungsténio (10% p/p), verifica-se que aumentando a temperatura de calcinação de 700 para $800^\circ C$, S_{BET} diminui ligeiramente de 41 para $33\text{ m}^2/\text{g}$, e a curva de DLP é larga para larguras de poros maiores (Figura 3.8), o volume de poros é ligeiramente maior no caso da amostra calcinada a $800^\circ C$. Estes resultados estão de acordo com a literatura sobre o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades texturais.^[38, 40-42, 47] A formação de cristalites WO_x devido à maior temperatura de

calcinação (confirmado por DRX de pós), pode levar ao bloqueio de alguns poros relativamente pequenos.

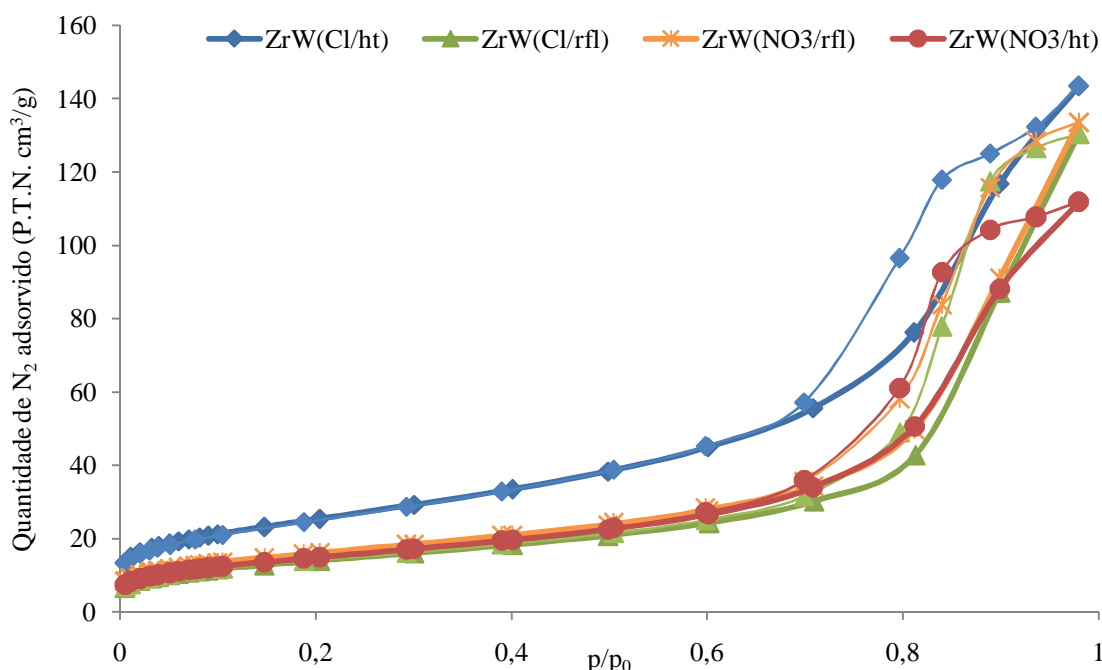


Figura 3.7: Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-desorção de N₂ a -196°C para os materiais preparados por co-precipitação.

Os valores de S_{BET} e V_p são maiores para os materiais preparados por co-precipitação em comparação com os preparados por impregnação, o que correlaciona com a menor fracção de fase monoclinica nos materiais preparados pelo primeiro método (repare-se que os valores de S_{BET} e V_p são mínimos para ZrO_2 , Tabela 3.1).

Os resultados podem ser comparados com base no tipo de tratamento (de refluxo ou hidrotérmico). Para o tratamento em refluxo, o tipo de sal precursor não afectou significativamente as propriedades texturais dos materiais. O mesmo não se verifica para o tratamento hidrotérmico, uma vez que S_{BET} e V_p são maiores para $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$ do que para $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{ht})$. Estes resultados para o caso do tratamento hidrotérmico, estão de acordo com a literatura.^[25] As diferenças de propriedades texturais observadas não devam estar relacionadas com o procedimento de remoção dos contra-íões, uma vez que este procedimento foi o mesmo para os dois tipos de tratamento, refluxo e hidrotérmico. É necessária a lavagem para remoção dos íões cloreto, mas não dos íões nitrato, estes últimos são eliminados no processo de calcinação. Possivelmente, a maior S_{BET} para $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$ em comparação com $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{ht})$ esteja relacionada com a natureza do sal precursor.

Comparando, agora, os materiais com base no tipo de sal precursor. Usando o sal com precursor com anião nitrato, verifica-se que o tipo de tratamento não afecta significativamente as propriedades texturais. As semelhanças de S_{BET} para estes dois materiais e o V_p ligeiramente maior para $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$ estão de acordo com os resultados da literatura para o mesmo sal precursor.^[41] O tipo de tratamento aplicado no caso do sal precursor com anião cloreto parece afectar S_{BET} .

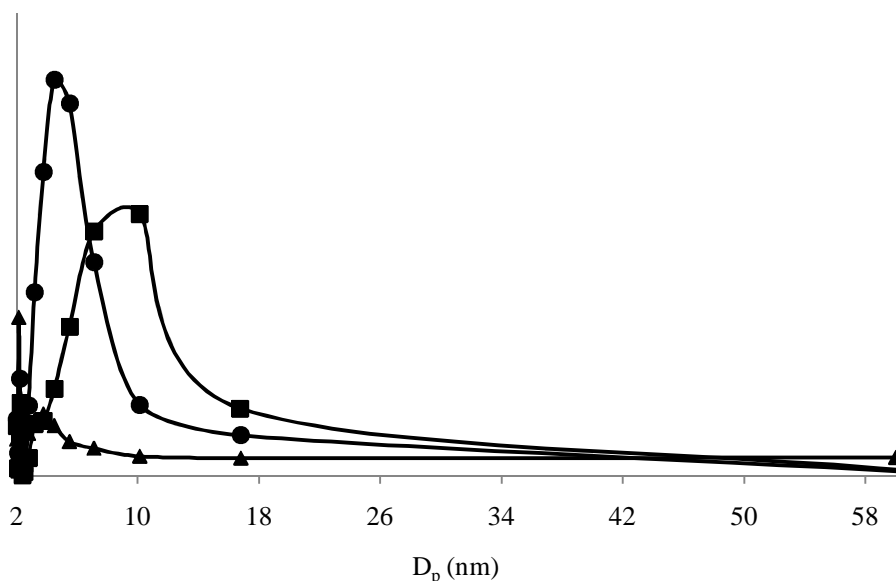


Figura 3.8: Distribuição de largura de poros para os materiais (▲) ZrO_2 , (●) $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m) e (■) $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m).

3.1.4 Espectroscopia de Raman

Esta técnica de caracterização permite a identificação de grupos superficiais. No Anexo A encontra-se uma tabela correspondente à Figura 3.9, com a respectiva atribuição de bandas características referidas na literatura.^[21, 38, 46] A presença de espécies WO_x e do tipo de ligações entre elas é caracterizada por bandas entre 1200 e 700cm^{-1} , abaixo de 700cm^{-1} sobrepõem-se bandas relativas à zircónia. Com base na literatura e comparando os espectros de Raman em paralelo com os DRX de pós, para os diferentes materiais, parece razoável considerar as bandas a ca. 805 e ca. 715cm^{-1} devido a espécies WO_x cristalinas, sendo, de uma forma geral, mais intensas para os materiais $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m) e $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$.^[20, 24, 48]

O espectro da amostra de ZrO_2 , apresenta bandas características da fase monoclinica da zircónia com bandas de maior intensidade para 558 , 380 e 333cm^{-1} .^[38] Não se observa a banda a ca. 270cm^{-1} no espectro de ZrO_2 em contraste com as amostras contendo W, o que se pode

associar ao facto da fracção da fase tetragonal ser mínima para ZrO_2 (7% (m/m), pelo método RIR, secção 3.1.1) e/ou à ausência de espécies de tungsténio.

Os espectros de Raman das amostras $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m) e $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m), preparados pelo método de impregnação, apresentam bandas semelhantes, embora com intensidades relativas diferentes. Para o material $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m) as bandas de WO_x cristalino (804 e 713 cm^{-1}) apresentam uma intensidade relativa muito maior que para o material $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m). Por outro lado, a banda larga, com intensidade fraca a 998 cm^{-1} de $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m) desviou-se no caso de $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m), possivelmente porque a transformação de espécies de monotungstato em politungstato foi mais significativa para $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m).^[38] Estes resultados estão de acordo com os respectivos resultados de DRX de pós, que revelou a presença de WO_x cristalino em $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m) e não em $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m). No caso de $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m), não se detectou WO_x cristalino por DRX de pós possivelmente devido à baixa concentração destas espécies e/ou baixa cristalinidade.

Os espectros das amostras preparadas pelo método de co-precipitação e tratamento hidrotérmico, apresentam como principais diferenças a banda mais intensa a 991 cm^{-1} para $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{ht})$ que pode ser atribuída a ligações $\text{WO}_x\text{-O-Zr}$ ^[22], e por outro lado, no caso de $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{ht})$ as bandas mais intensas a 991 e 273 cm^{-1} podem ser atribuídas a espécies de politungstato. Baseado nestes resultados, é possível que a dispersão de W na superfície seja menos heterogénea para $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$ (este material apresenta maior área específica que $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{ht})$, conforme discutido acima).

Os espectros das amostras preparadas pelo método da co-precipitação e tratamento de refluxo, $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$ e $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{rfl})$ apresentam uma banda larga, pouco intensa a cerca de 990 cm^{-1} característica das espécies cristalinas de WO_x . Contudo, o espectro de $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$ apresenta bandas intensas a 805 e 716 cm^{-1} , características de espécies cristalinas de WO_x , não se verificando o mesmo para o espectro de $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{rfl})$. Estes resultados correlacionam com os resultados de DRX de pós que revelou a presença de WO_x cristalino para $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$ e não para $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{rfl})$. Curiosamente, abaixo de 800 cm^{-1} , o espectro de $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{rfl})$ é muito semelhante ao de ZrO_2 , o que não está de acordo com os resultados de DRX de pós (e método RIR) que mostram que $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{rfl})$ é composto maioritariamente por zircónia em fase tetragonal.

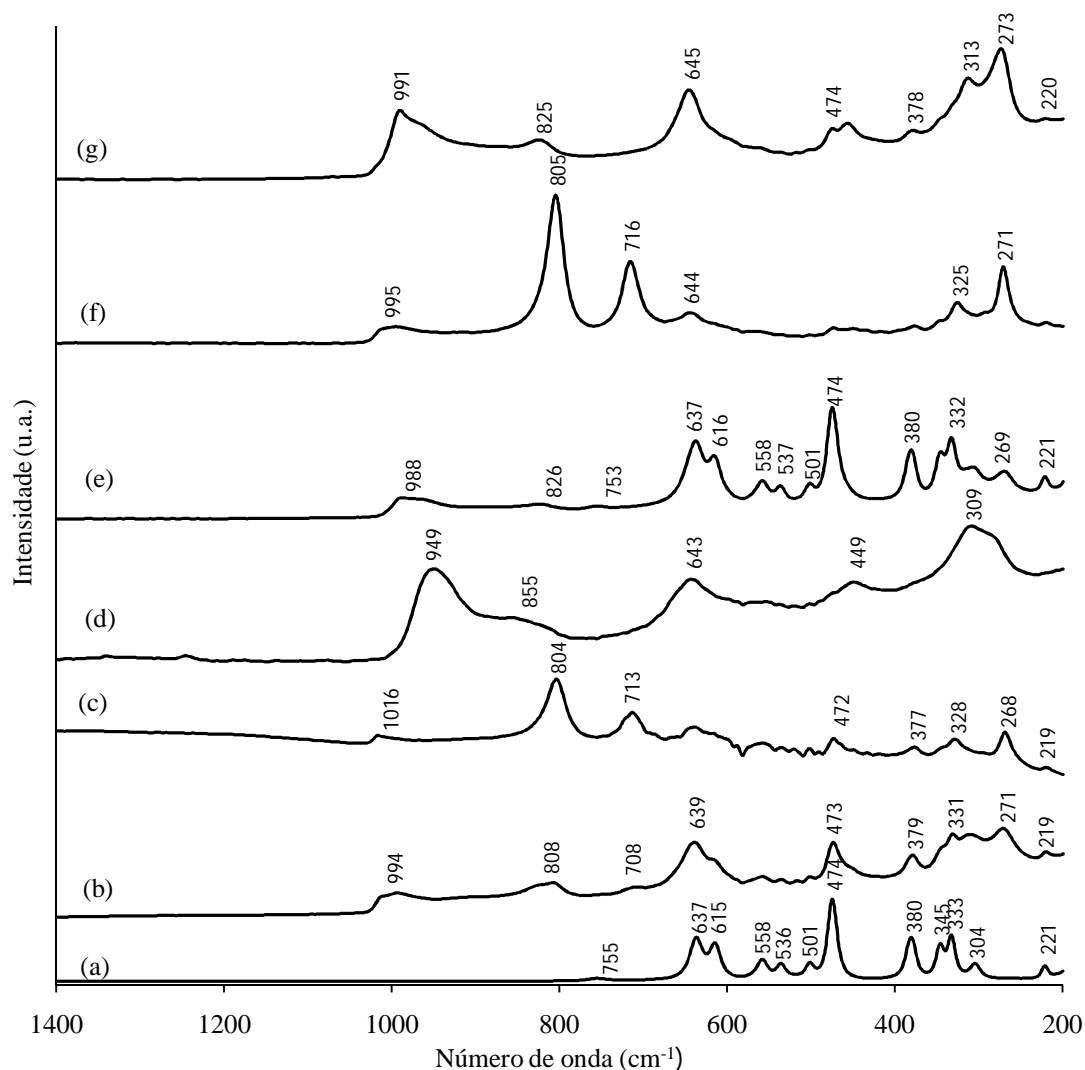


Figura 3.9: Espectros de Raman de (a) ZrO_2 , (b) $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m), (c) $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m), (d) $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$, (e) $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{rfl})$, (f) $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{rfl})$ e (g) $\text{ZrW}(\text{NO}_3/\text{ht})$.

3.2 Testes Catalíticos

Os materiais foram testados na reacção de ciclo-desidratação da xilose em furfural em fase aquosa a 170 °C e atmosfera de azoto, usando o tolueno como co-solvente. A reacção da xilose ocorre na fase aquosa, onde se dissolve completamente. Com o objectivo de se obter maior selectividade e rendimentos de furfural, utiliza-se o solvente orgânico, tolueno, que remove o furfural por extracção líquido-líquido para a fase orgânica, promovendo a reacção no sentido da formação dos produtos e, por outro lado, evitando que o furfural sofra reacções consecutivas. A perda de furfural deve-se, maioritariamente a reacções de condensação que ocorrem entre o furfural e produtos intermediários formados na conversão de xilose a furfural.^[9]

Entende-se por conversão a razão entre o número de moles de xilose consumida na reacção e o número de moles de xilose inicial, a selectividade para o furfural é a razão entre a quantidade de furfural formada e a quantidade total de xilose convertida. Para esta reacção, o rendimento é calculado em função da quantidade de furfural formada em relação à quantidade de xilose adicionada no início. O erro experimental associado aos valores obtidos estimou-se em cerca de 5%.

A Tabela 3.2 mostra os valores de conversão da xilose, a selectividade para o furfural e o rendimento de furfural obtidos para 30 min e 6 h de reacção.

Tabela 3.2: Resultados catalíticos para a reacção da xilose, ao fim de 30 min e 6 h, a 170 °C.

Material	Conversão ^a	Selectividade ^b	Rendimento ^c
ZrO ₂	30 (64)	22 (65)	6 (42)
WO _x /ZrO ₂ (700) 10%(m/m)	62 (98)	35 (32)	22 (32)
WO _x /ZrO ₂ (800) 10%(m/m)	67 (97)	27 (32)	18 (31)
ZrW(Cl/ht)	61 (96)	53 (48)	32 (47)
ZrW(Cl/rfl)	67 (100)	26 (29)	17 (29)
ZrW(NO ₃ /ht)	57 (97)	35 (35)	20 (34)
ZrW(NO ₃ /rfl)	50 (97)	22 (34)	11 (33)

^aConversão de xilose calculada para 30 min de reacção; valores entre parênteses foram calculados para 6 h de reacção

^bSelectividade para o furfural a 30 min (6 h)

^cRendimento em furfural

Para a reacção da xilose na presença de ZrO₂ obteve-se 65% de selectividade para o furfural a 64% de conversão, correspondendo a um rendimento de 42% às 6h de reacção (Tabela 3.2, Figura 3.10).

A selectividade aumenta com a conversão, o que pode estar relacionado com o facto do mecanismo reaccional de conversão da xilose em furfural consistir numa série de passos elementares e um deles limitar a velocidade de formação do furfural. De acordo com o mecanismo proposto por Antal e colaboradores^[10], existe a formação de um produto intermediário, xilofuranose, que por desidratação dá origem ao furfural. De acordo com o modelo cinético, proposto pelos mesmos autores, a formação de xilofuranose é o passo controlador na velocidade global da reacção e não o passo elementar final em que ocorre a formação de furfural.

O desempenho catalítico de ZrO_2 , que se encontra predominantemente na fase monoclínica, revela que este material possui centros activos suficientemente ácidos^[24] para a desidratação da xilose nas condições reaccionais estudadas. Esta reacção pode ocorrer em centros ácidos de Brønsted ou Lewis.^[28, 34] Para outros catalisadores heterogéneos anteriormente estudados foi verificada uma relação directa entre o número total de centros ácidos e a actividade catalítica, nomeadamente para materiais do tipo MCM-41 contendo ácido 12-tungstofosfórico^[28], AM-11 (niobiosilicatos microporosos)^[31] e zeólitos micro e mesoporosos do tipo H-Beta e Beta/TUD-1^[34], por exemplo.

As curvas cinéticas para a reacção da xilose na presença dos materiais preparados por impregnação, $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m) e $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m), são quase coincidentes (Figura 3.10). As semelhanças de actividade catalítica não correlacionam com as diferentes propriedades texturais e a notória presença de WO_x cristalino em $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m), discutidas nas secções anteriores com base nas diferentes técnicas de caracterização. Estas semelhanças, devem-se, possivelmente, ao facto de a concentração de centros ácidos acessíveis ser idêntica para os dois catalisadores, o que teria que ser confirmado com a técnica adequada para medição das propriedades ácidas. Por outro lado, poderão existir limitações de transferência de massa.

A reacção inicial é significativamente mais rápida para $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(700)$ 10%(m/m) e $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m) do que para ZrO_2 (Tabela 3.2 e Figura 3.10). Por outro lado, para ca. de cerca de 65% conversão, a selectividade para o furfural é maior no caso de ZrO_2 (65%) em comparação com $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m) (27%). Estes resultados podem estar essencialmente relacionados com as propriedades ácidas, ZrO_2 é esperadamente menos ácido que os materiais predominantemente de zircónia em fase tetragonal e contendo W, para os quais se associa a presença de centros ácidos à formação de espécies de politungstato.^[43, 49] A elevada actividade catalítica dos materiais contendo W, e por outro lado, as baixas selectividades para furfural, sugerem que a força ácida dos centros activos destes catalisadores é muito elevada contribuindo para uma maior actividade catalítica, mas favorecendo reacções indesejadas, afectando os rendimentos em furfural.

Onfroy e colaboradores estudaram a relação entre a actividade catalítica e acidez dos materiais WO_x/ZrO_2 na reacção de desidratação de isopropanol, atribuindo uma relação directa entre as espécies de WO_x à superfície do material e a actividade catalítica, propondo que a formação de centros ácidos de Brønsted (fortes) está associada a uma forte presença de espécies cristalinas de WO_x à superfície do material.^[24, 50]

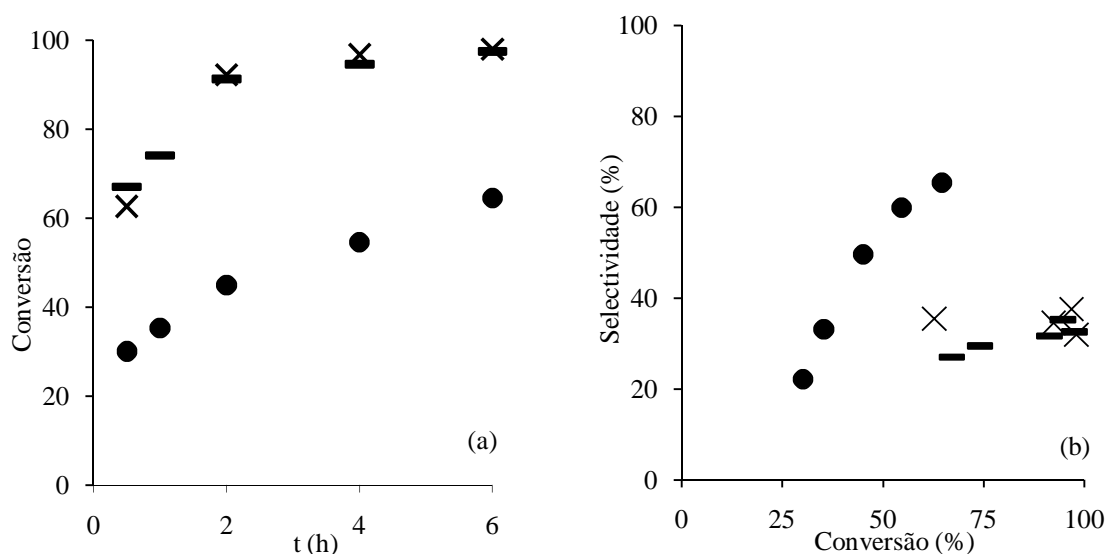


Figura 3.10: Curva cinética da reacção da xilose (a) e selectividade para o furfural em função da conversão (b) para os materiais (●) ZrO₂, (×)WO_x/ZrO₂(700) e (-) WO_x/ZrO₂(800)

As curvas cinéticas para todos os materiais preparados por co-precipitação são quase sobreponíveis sendo as diferenças mais notórias (mas pouco significativas) observadas para 30 min de reacção (Figura 3.11 (a)). A conversão aos 30 min (fase inicial da reacção) foi ligeiramente inferior no caso de ZrW(NO₃/rfl) (Tabela 3.2), sendo este o único material preparado por co-precipitação em que o DRX de pós revelou a presença de WO_x cristalino (Secção 3.1.1). As curvas de selectividade em função da conversão são semelhantes (Figura 3.11 (b)), à excepção do material ZrW(Cl/ht), para o qual se obtém selectividade de ca. 50% para conversão superior a 80%, enquanto que o máximo obtido para as restantes amostras foi ca. 40%. Este resultado pode estar relacionado com a maior S_{BET} e/ou natureza dos centros ácidos deste material que pode ser particularmente diferente, influenciando a selectividade para o furfural. O espectro de Raman de ZrW(Cl/ht) apresenta uma banda relativamente intensa (comparando com os restantes materiais) a 949 cm⁻¹ que pode ser atribuída a ligações WO_x-O-Zr, conforme descrito na secção 3.1.2. As interacções entre espécies WO_x e a zircónia, principalmente de espécies com ligações W=O, originam centros ácidos relativamente fortes.^[48]

No geral, os materiais contendo W são mais activos que ZrO₂. Por outro lado, enquanto para ZrO₂ (predominantemente na fase monoclinica) a selectividade aumenta com a conversão, no caso dos materiais contendo W (predominantemente na fase tetragonal), a selectividade não varia consideravelmente.

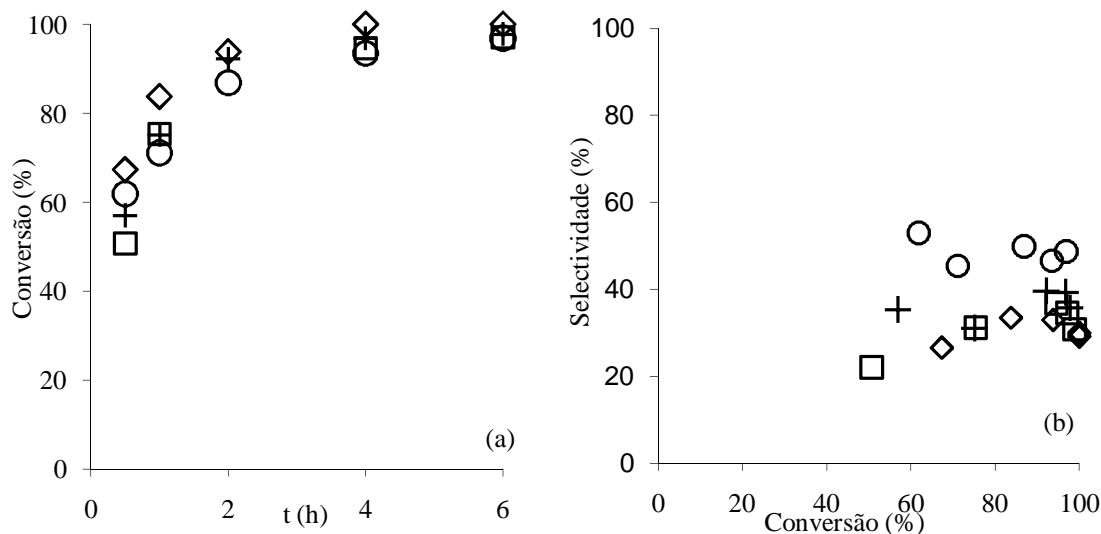


Figura 3.11: Curvas cinéticas da reacção da xilose em função do tempo (a) e selectividade para o furfural em função da conversão para os materiais (\diamond) ZrW(Cl/rfl), (\circ) ZrW(Cl/ht), (\square) ZrW(NO₃/rfl), (+) ZrW(NO₃/ht)

3.2.1 Influência da quantidade de catalisador

Investigou-se o efeito da quantidade de catalisador na reacção catalítica para o caso da amostra ZrW(Cl/rfl) (Figura 3.12). A velocidade inicial de reacção é influenciada pela quantidade de catalisador inicial, observando-se que quanto menor for a quantidade de catalisador menor é a velocidade de reacção. As curvas cinéticas convergem para valores de conversão semelhantes às 4h de reacção, 99% para 20 mg de catalisador/mL mistura reaccional e 95% para 10 mg/mL. As curvas de selectividade em função da conversão mostram-se muito semelhantes, verificando-se que esta não é influenciada significativamente pela quantidade inicial de catalisador.

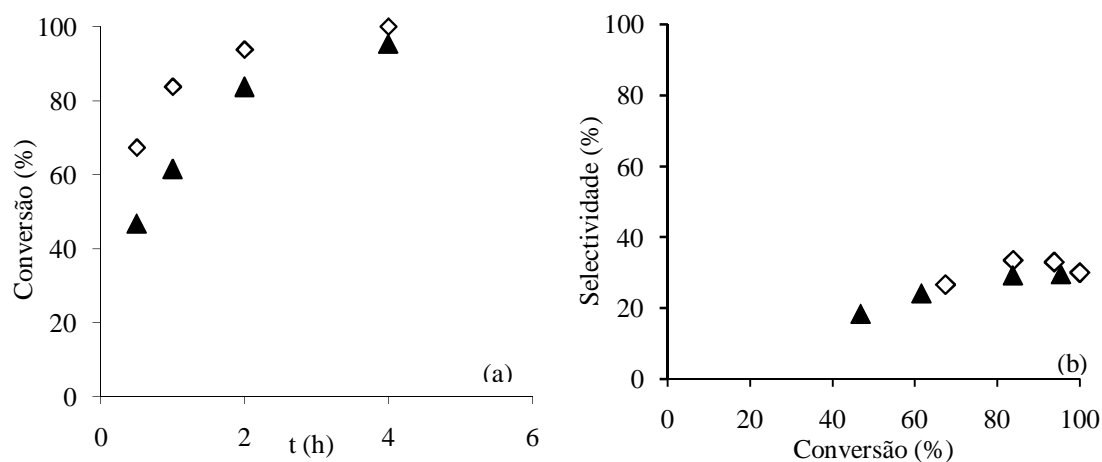


Figura 3.12: Conversão da xilose em função do tempo (a) e selectividade para o furfural em função da conversão (b) para (\diamond) 20 mg/mL, (\blacktriangle) 10 mg/mL para ZrW(Cl/rfl)

3.2.2 Influência do tipo de solvente

Tendo em conta os valores mais elevados de rendimento para o material ZrW(Cl/ht), este foi escolhido para estudar a influência do tipo de solvente (usando 20 mg catalisador/mL mistura reaccional).

Estudaram-se dois sistemas de solvente monofásicos, um orgânico usando DMSO² e um aquoso (W). Comparam-se os resultados com os observados para o sistema bifásico água/tolueno (T/W).

Pela Figura 3.13, verifica-se que a conversão de xilose a determinado tempo reaccional é maior quando é usado o sistema de solvente T/W em comparação com sistema monofásico W. Com base no rendimento em furfural às 6h, o sistema T/W é também o que apresenta melhores resultados (47%), para os sistemas monofásicos DMSO e W obtiveram-se rendimento de 34% e 30%, respectivamente.

O baixo rendimento obtido para o sistema W (quando comparado com T/W e DMSO) pode estar relacionado com uma possível degradação de furfural na presença do ião hidróxido da água.^[35]

O furfural apresenta mais afinidade para o tolueno que para a água, e consequentemente o sistema bifásico T/W é eficaz na separação simultânea dos reagentes e produtos da reacção de desidratação da xilose.

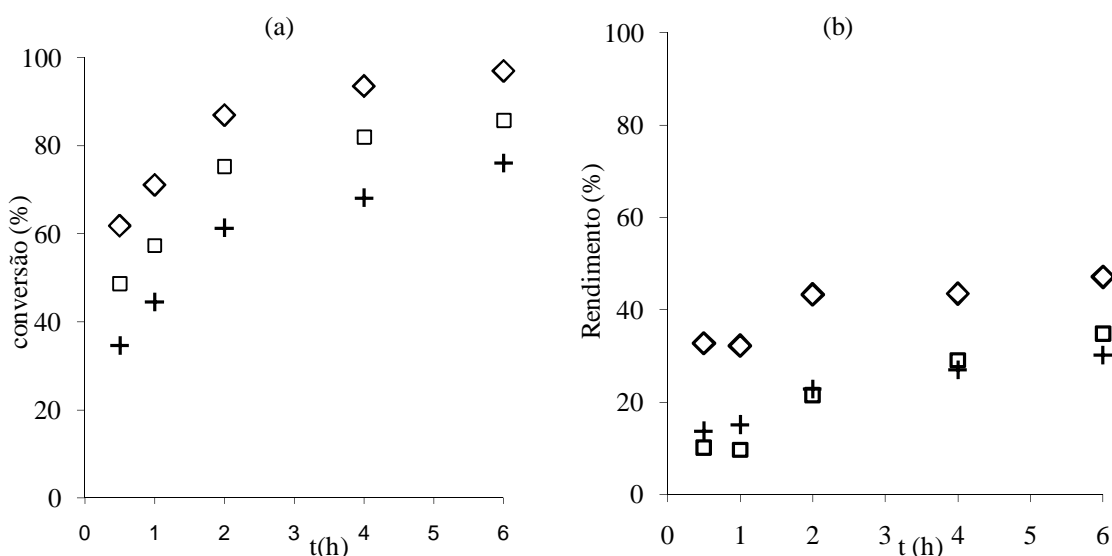


Figura 3.13: Conversão de xilose (a) e rendimento em furfural (b) em função do tempo de reacção para os sistemas de solvente estudados, (+) W, (□) DMSO, (◇) T/W

² DMSO é um composto orgânico de enxofre, (CH₃)₂SO, polar que dissolve tanto compostos polares como apolares e é imiscível numa vasta gama de solventes polares e também em água.

3.2.3 Estabilidade Catalítica

A estabilidade catalítica do material ZrW(Cl/ht) foi investigada através da sua reciclagem e de um estudo de caracterização do sólido recuperado. Realizaram-se dois *batch* de 6 h de duração cada. A lavagem do catalisador, depois da reacção catalítica, foi feita com metanol. O material sólido (de cor castanha) foi depois submetido a calcinação a 450 °C durante 5 h (1°C/min), observando depois da calcinação que o material voltou a ter a cor branca inicial. Estes resultados sugerem a presença de coque (matéria carbonácea) no catalisador utilizado, que é removido no processo de calcinação. A Figura 3.14 mostra que o rendimento se manteve praticamente constante nos dois *batch* consecutivos, os resultados obtidos para a conversão da xilose e selectividade para o furfural (Anexo A) também foram semelhantes para os dois *batch*.

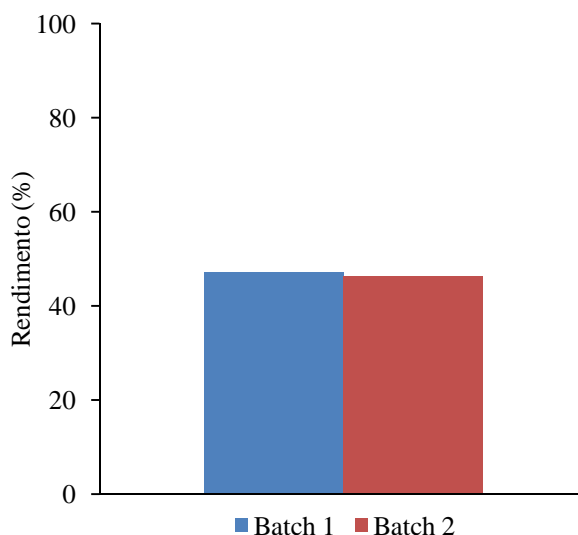


Figura 3.14: Rendimento em furfural para dois *batch* consecutivos. Condições reaccionais: 6 h, 170 °C, T/W para ZrW(Cl/ht)

O DRX de pós do material depois da reacção catalítica, confirma a estabilidade estrutural de ZrW(Cl/ht), a estrutura cristalina (fase tetragonal) manteve-se e não se observam picos de WO_x cristalino (Figura 3.15).

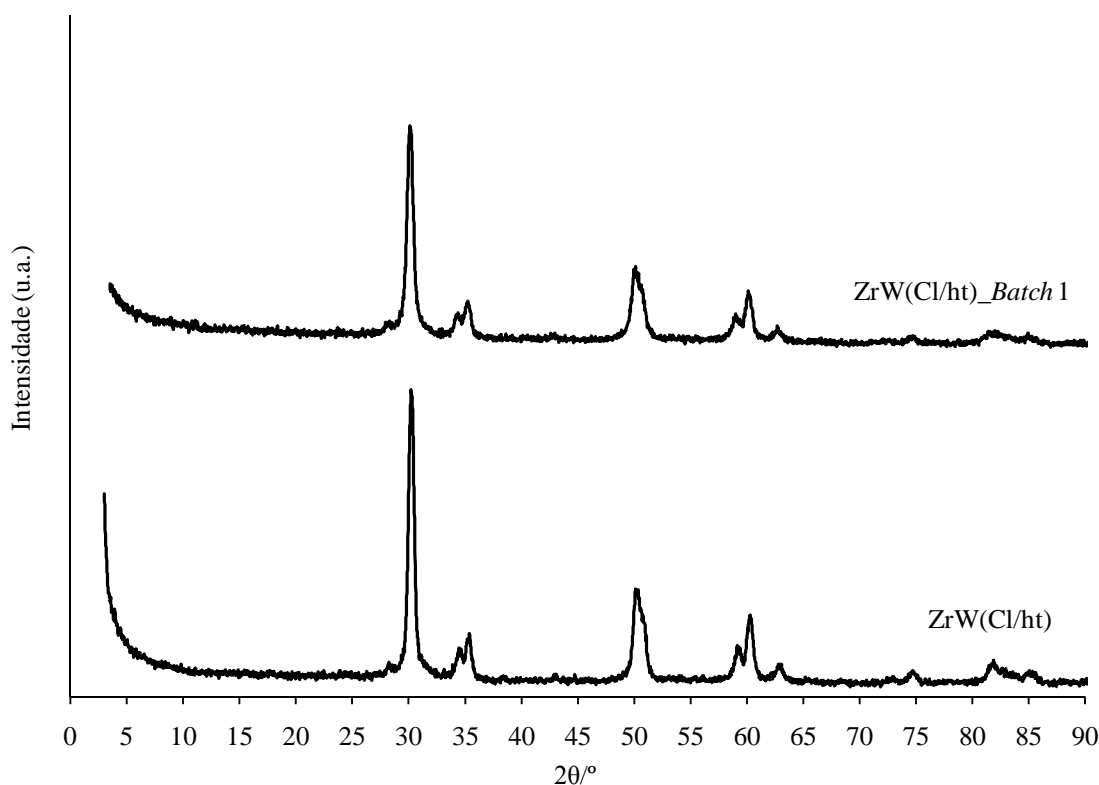


Figura 3.15: DRX de pós para o material ZrW(Cl/ht) antes da reacção e depois da reacção catalítica

As análises de ICP-AES da fase aquosa, efectuadas após o tratamento do material em água a 170 °C durante 4 h, mostraram que a quantidade de W e Zr em água é residual, menos de 0.3% (dentro do erro), logo é desprezável, podendo considerar-se que não ocorreu lixiviação nem de zircónio nem de tungsténio durante a reacção catalítica, em conformidade com o observado por DRX de pós.

A espectroscopia de Raman para a amostra antes e depois (após calcinação) da reacção catalítica apresenta algumas diferenças para o material ZrW(Cl/ht) (

Figura 3.16), essencialmente verifica-se a diminuição da intensidade relativa da banda a 949 cm^{-1} atribuída a espécies do tipo $\text{WO}_x\text{-O-Zr}$ e o aparecimento de uma banda a 990 cm^{-1} e uma banda intensa a 272 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a espécies de politungstato.^[38] As condições hidrotérmicas da reacção parecem promover o surgimento de *clusters* de WO_x durante a reacção. Contudo, o facto de não se ter detectado WO_x cristalino no sólido recuperado sugere que estas espécies estão presentes em pequenas quantidades ou são pouco cristalinas. É interessante notar-se que o espectro do sólido recuperado é semelhante ao de ZrW(NO_3 /ht), que deu menores selectividades para furfural a conversões superiores a 60%, no entanto, estas semelhanças nos espectros de Raman, não se traduzem em menores rendimentos de furfural no

batch 2 de ZrW(Cl/ht) em relação ao respectivo *batch* 1. Assim, verifica-se uma falta de correlação directa entre os desempenhos catalíticos e os resultados de Raman.

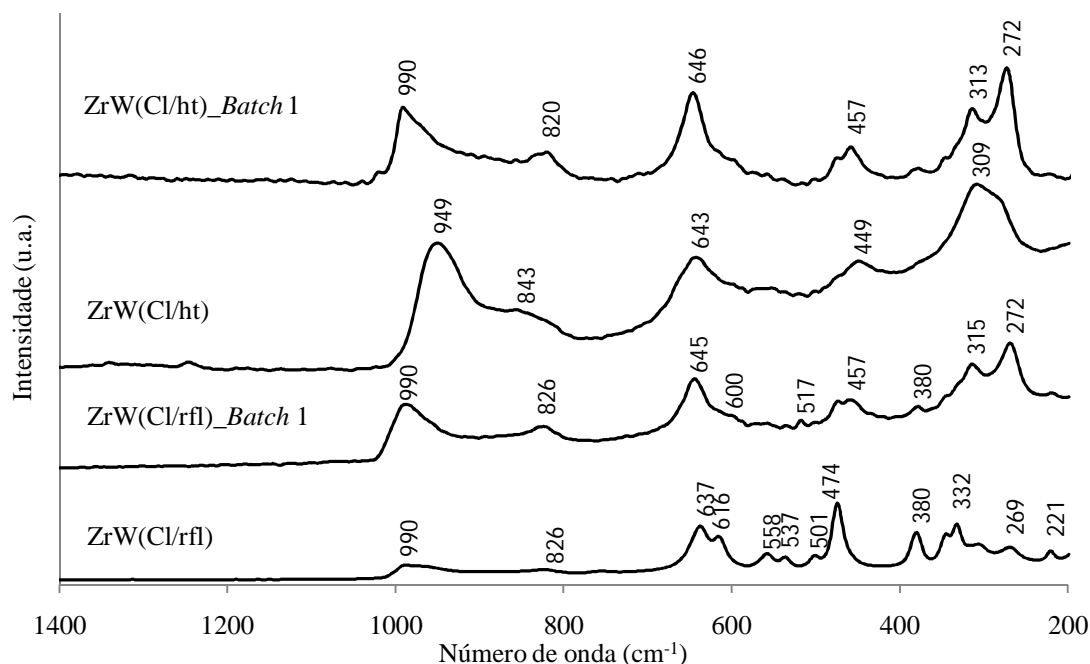


Figura 3.16: Espectros de Raman para ZrW(Cl/rfl) e ZrW(Cl/ht) antes da reacção e depois da reacção catalítica

Para efeitos comparativos, investigou-se a estabilidade de ZrW(Cl/rfl), por caracterização (DRX de pós e Raman) do sólido recuperado após o primeiro *batch*. O DRX de pós do sólido recuperado (Figura 3.17) não calcinado mostra que a fase tetragonal continua a ser predominante. Contudo, observa-se uma pequena fracção de fase monoclinica que se mantém após a calcinação do material, sendo formada nas condições reaccionais. Estes resultados estão de acordo com as observações de DRX de pós discutidas nas Secção 3.1.1 na medida em que o tratamento hidrotérmico (contrariamente ao refluxo) levou ao aparecimento da fase monoclinica. O espectro de Raman deste material (Figura 3.16), tal como para ZrW(Cl/ht) apresenta uma banda intensa a 272 cm^{-1} , atribuída a espécies de politungstato.

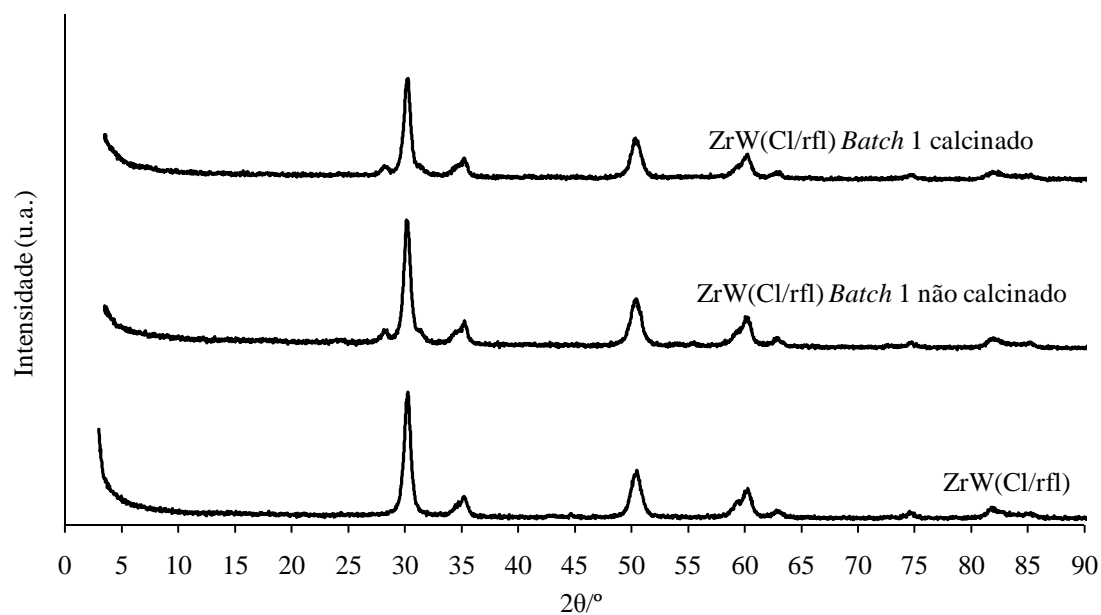


Figura 3.17: DRX de pós para o material ZrW(Cl/rfl) antes e depois da reacção catalítica

A estabilidade catalítica dos materiais preparados por impregnação e co-precipitação (contra-íão nitrato) foi também investigada por caracterização (DRX de pós) (Figura 3.18 e Figura 3.19). A estabilidade da estrutura cristalina mantém-se, no geral para todos os materiais, no entanto, verifica-se um aumento da fracção da fase monoclinica da zircónia, bastante evidente principalmente para $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m).

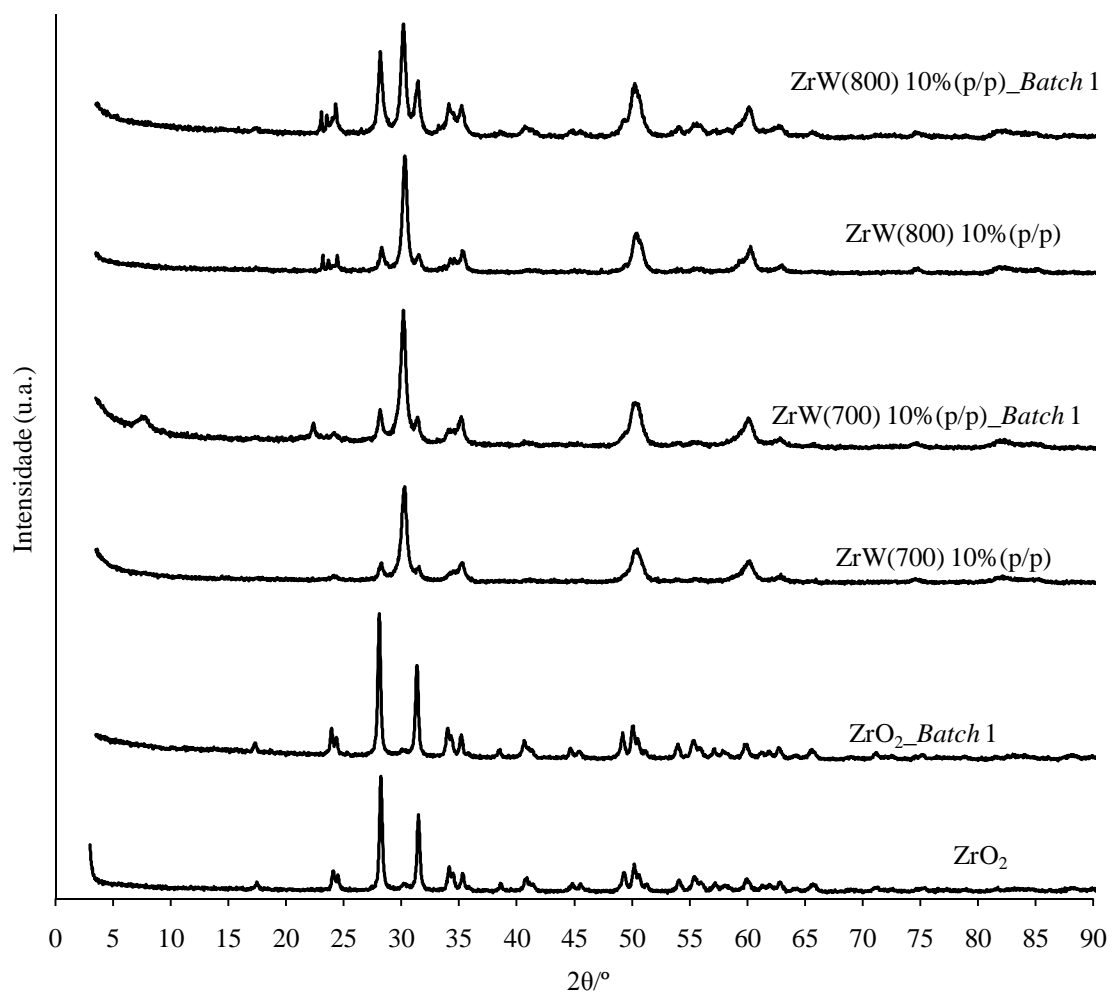


Figura 3.18: DRX de pós para ZrO₂, WO_x/ZrO₂(700) 10%(m/m) e WO_x/ZrO₂(800) 10%(m/m) antes e depois da reacção catalítica

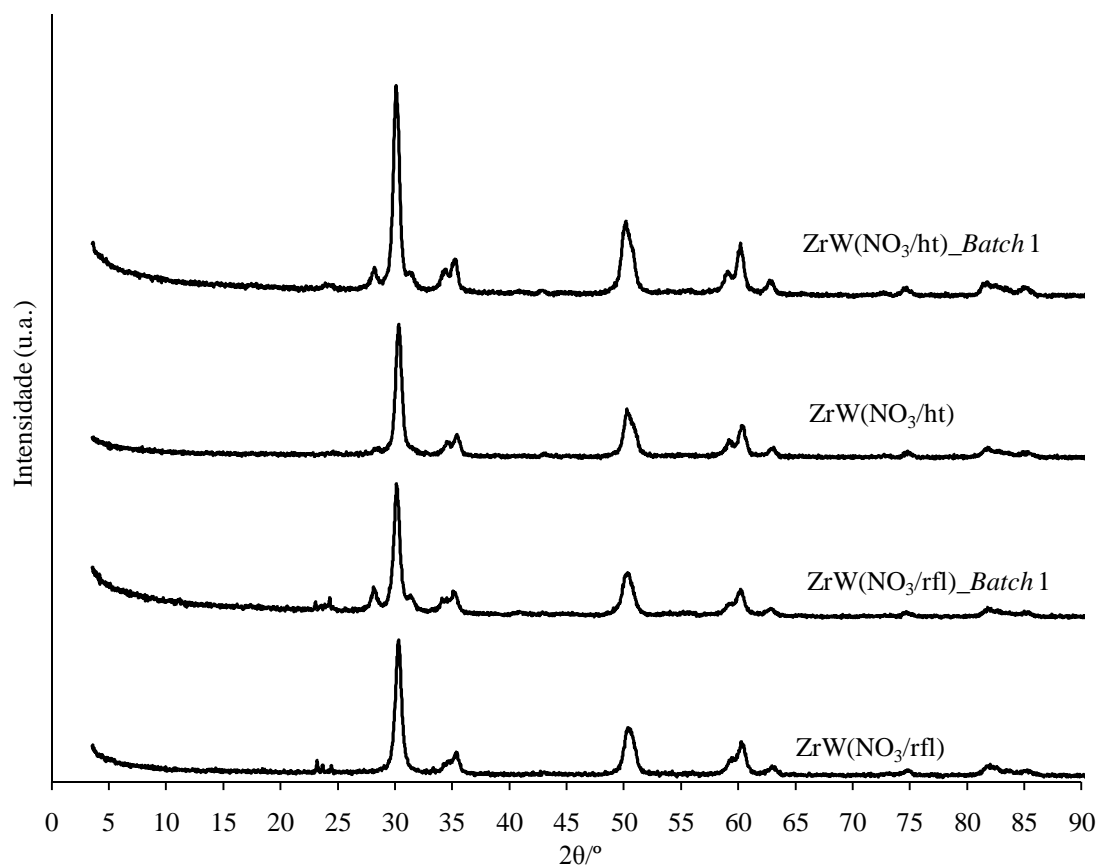


Figura 3.19: DRX de pós para os materiais preparados por co-precipitação antes e depois da reacção catalítica

4 Conclusão

O catalisador mais utilizado nos processos industriais de produção de furfural é o ácido sulfúrico, que apresenta várias desvantagens, como, por exemplo, o facto de ser corrosivo e levar à formação de sub-produtos contendo enxofre. O uso de um catalisador ácido sólido em alternativa aos ácidos líquidos pode permitir a separação e reutilização eficiente do catalisador e evitar os processos de neutralização de efluentes devido ao uso de ácidos líquidos.

Foram investigados pela primeira vez óxidos de tungsténio e zircónio (WO_x/ZrO_2) como catalisadores ácidos heterogéneos para a reacção da xilose em furfural, a 170 °C. Como solventes usou-se a água para realizar a reacção da xilose e o tolueno para extrair o furfural da fase aquosa durante a reacção catalítica, melhorando a selectividade para o furfural.

Foram preparados um série de catalisadores do tipo WO_x/ZrO_2 , sintetizados pelos métodos de impregnação e de co-precipitação no suporte amorfo $\text{ZrO}(\text{OH})_x$, seguido de calcinação a alta temperatura. O método de preparação destes materiais pode influenciar a dispersão de W e a estabilidade dos materiais e, por conseguinte, o seu desempenho enquanto catalisadores ácidos.

Para os materiais preparados por impregnação variou-se o teor de tungsténio ($x = 10$ ou 15 \% (m/m)) e a temperatura de calcinação ($T = 700$ ou 800 °C), $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(T)_x \text{ \% (m/m)}$. No caso do método da co-precipitação, usaram-se, como reagentes, o metatungstato de amónio e diferentes sais de zircónio (diferem nos contra-íões, cloreto ($X = \text{Cl}$) ou nitrato ($X = \text{NO}_3$)), variou-se ainda o tipo de tratamento para cada tipo de sal de zircónio, refluxo ($\text{ZrW}(X/\text{rfl})$) ou condições hidrotérmicas ($\text{ZrW}(X/\text{ht})$). Para efeitos comparativos, preparou-se uma amostra de zircónia, que se encontra predominantemente na fase monoclinica (ZrO_2).

Os materiais preparados foram caracterizados por técnicas de DRX de pós, SEM e EDS, espectroscopia de Raman e medição das isotérmicas de equilíbrio de adsorção de azoto.

Os materiais contendo tungsténio encontram-se predominantemente na fase tetragonal provavelmente devido ao efeito estabilizador da incorporação de tungsténio na zircónia. No geral, os materiais preparados por co-precipitação possuem áreas específicas e volume de poros maiores ($49\text{-}87 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.17\text{-}0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente) quando comparados com o material preparado por impregnação e calcinado à mesma temperatura ($33 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.07\text{-}0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente), possivelmente devido à menor fracção de fase monoclinica nos materiais preparados pelo primeiro método.

No caso das amostras preparadas por impregnação a temperatura de calcinação parece ter uma influência na dispersão de W. Os materiais $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800) 10\%(\text{m/m})$ e $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800) 15\%(\text{m/m})$ possuem espécies cristalinas de WO_x , com cristalites (ca. $14\text{-}20 \text{ \% (m/m)}$), de acordo com o método RIR). Por exemplo, foram encontradas, através de SEM, cristalites WO_x com ca. $3 \text{ }\mu\text{m}$ de largura à superfície de $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800) 15\%(\text{m/m})$. O mesmo não se verificou para o material calcinado a temperatura mais baixa (700 °C). A temperatura de

calcinação mais elevada parece promover a segregação de tungsténio e a formação de cristalites WO_x . O aumento na temperatura de calcinação afectou a distribuição de largura de poros possivelmente devido ao bloqueio parcial de poros (por exemplo, por cristalites de WO_x) e a área específica diminui.

No caso dos materiais preparados por co-precipitação parece haver uma dispersão de W menos heterogénea que no caso dos materiais preparados por impregnação e calcinados à mesma temperatura (800 °C). No caso de $X = \text{NO}_3$ o tratamento hidrotérmico parece ser mais eficiente que o de refluxo no que respeita a dispersão de W, o que está de acordo com a literatura. No caso de $X = \text{Cl}$, não se observou a formação de cristalites de WO_x , para os dois tratamentos.

Todos os materiais com tungsténio possuem actividade catalítica para a reacção da xilose a 170 °C, usando um sistema de solventes bifásico tolueno/água (T/W), num micro reactor descontínuo. Todos estes materiais foram mais activos que ZrO_2 , 50-67% conversão aos 30 min de reacção, comparado com 30% no caso de ZrO_2 . Os rendimentos de furfural às 6 h variaram entre 31 e 47%, sendo o melhor resultado observado para $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$ (possui maior área específica). Este resultado é comparável com o referido na literatura para o material microporoso, zeólito H-Beta ^[28, 31, 34-35, 51], superior ao material microporoso H-Nu-6(2) ^[29] e inferior aos materiais mesoporosos Al-TUD-1 ^[33] e Beta/TUD-1 ^[34] (Tabela 1.3).

Constatou-se que a velocidade inicial da reacção é influenciada pela quantidade de catalisador ($\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{rfl})$) presente em reacção, diminuindo com a quantidade de catalisador usada, sem afectar a selectividade para o furfural. No entanto, para tempos reaccionais maiores as curvas cinéticas convergem para valores de conversão semelhantes.

O sistema de solventes bifásico T/W deu maiores rendimentos de furfural (catalisador: $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$) que DMSO ou só água como solvente, possivelmente porque permite a separação simultânea do furfural da fase aquosa, evitando reacções consecutivas indesejadas. O catalisador $\text{ZrW}(\text{Cl}/\text{ht})$ foi reutilizado com sucesso uma vez que o rendimento em furfural manteve-se praticamente constante, não foram observadas modificações da estrutura cristalina e não ocorreu lixiviação de zircónio ou tungsténio do catalisador durante a reacção catalítica. Espectroscopia de Raman revelou algumas modificações dos grupos superficiais que podem ser devido à formação de alguns *clusters* de WO_x durante a reacção catalítica.

A estabilidade catalítica dos catalisadores foi investigada por caracterização, verificando-se que, no geral, a estrutura cristalina dos catalisadores manteve-se, verificando-se apenas para o material $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(800)$ 10%(m/m) uma menor estabilidade depois da reacção catalítica.

Para um melhor entendimento dos factores que influenciam as propriedades catalíticas dos materiais que foram investigados, seria importante medir as suas propriedades ácidas e detalhar

os estudos de estabilidade catalítica para todos os materiais preparados, caracterizando por exemplo por espectroscopia de Raman.

5 Bibliografia

1. Demirbas, A., *Products from lignocellulosic materials via degradation processes*. Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects, 2008. **30**(1): p. 27-37.
2. Hayes, D.J., *An examination of biorefining processes, catalysts and challenges*. Catalysis Today, 2009. **145**(1-2): p. 138-151.
3. Kamm, B., Gruber, P.R., Kamm, M., *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*. Vol. 1. 2006, Weinheim: Wiley.
4. Magenta, M. *Morfologia e Anatomia dos Vegetais*. 2003 [cited 2003 Maio 2010]; Available from: professores.unisanta.br.
5. *La fuerza de Coriolis*. 2008 Maio 2010]; Available from: lafuerzadecoriolis.hazblog.com.
6. Mamman, A.S., Lee, J.M., Kim, Y.C., Hwang, I.T., Park, N.J., Hwang, Y.K., Chang, J.S., and Hwang, J.S., *Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical*. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr, 2008. **2**(5): p. 438-454.
7. Neto, C.P., *Química de Materiais Agro-Florestais*. Apontamentos Teóricos. 2008, Universidade de Aveiro, Aveiro
8. Dias, A.S.V.d.S., *Conversão de xilanas-a-furfural na presença de sólidos ácidos mesoporosos*. Tese de Doutorado. 2007, Aveiro
9. Zeitsch, K.J., *The Chemistry and Technology of Furfural and its many By-Products*. Sugar Series,13. Vol. 13. 2000, Koln, Germany: Elsevier.
10. Antal, M.J.J., Lesomboon, Tongchit, Mock, William S., Richards, Geoffrey N., *Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose*. Carbohydrate Research, 1990.
11. *International Furan Chemicals B.V.* 2008 [cited 2010; Available from: http://www.furan.com/furfural_applications_of_furfural.html.
12. Services, W.B.a.T., *Furfural Chemicals and Biofuels from Agriculture* 2006, Rural Industrie Research and Development Corporation: Sydney, Austrália.
13. Lin, Y.C. and Huber, G.W., *The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(1): p. 68-80.
14. Figueiredo, J.L. and Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogénea*, ed. F.C. Gulbenkian. 1989, Lisboa.
15. Zeitsch, K.J., *Process for Producing Furfural*. 1990: United States of America.
16. Arnold D.R., B.J.L., *A Novel Process for Furfural Production*. Proceedings of the South African Chemical Engineering Congress. 2003, Sun City, South Africa: School of Chemistry, University of Natal.
17. Win, D.T., *Furfural - Gold from Garbage*. 2005, AU Journal of Technology, Assumption University: Bangkok, Thailand. p. 185-190.

-
18. Rinaldi, R. and Schuth, F., *Design of solid catalysts for the conversion of biomass*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(6): p. 610-626.
 19. Valigi, M., Gazzoli, D., Pettiti, I., Mattei, G., Colonna, S., De Rossi, S., and Ferraris, G., *WO_x/ZrO₂ catalysts Part 1. Preparation, bulk and surface characterization*. Applied Catalysis a-General, 2002. **231**(1-2): p. 159-172.
 20. Kim, T., Burrows, A., Kiely, C.J., and Wachs, I.E., *Molecular/electronic structure-surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts*. Journal of Catalysis, 2007. **246**(2): p. 370-381.
 21. Cortés-Jácome, M.A., Angeles-Chavez, C., Bokhimi, X., and Toledo-Antonio, J.A., *Generation of WO₃-ZrO₂ catalysts from solid solutions of tungsten in zirconia*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(8): p. 2663-2673.
 22. Kuba, S., Lukinskas, P., Grasselli, R.K., Gates, B.C., and Knözinger, H., *Structure and properties of tungstated zirconia catalysts for alkane conversion*. Journal of Catalysis. **216**(1-2): p. 353-361.
 23. De Rossi, S., Ferraris, G., Valigi, M., and Gazzoli, D., *WO_x/ZrO₂ catalysts Part 2. Isomerization of n-butane*. Applied Catalysis a-General, 2002. **231**(1-2): p. 173-184.
 24. Onfroy, T., Clet, G., and Houalla, M., *Acidity, surface structure, and catalytic performance of WO_x supported on monoclinic zirconia*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(8): p. 3345-3354.
 25. Chareonlimkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A., and Laosiripojana, N., *Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts*. Fuel, 2010. **89**(10): p. 2873-2880.
 26. Moreau, C., Durand, R., Peyron, D., Duhamet, J., and Rivalier, P., *Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts*. Industrial Crops and Products, 1998. **7**(2-3): p. 95-99.
 27. Corma, A., *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*. Chemical Reviews, 1997. **97**(6): p. 2373-2420.
 28. Dias, A.S., Pillinger, M., and Valente, A.A., *Mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalysts for the liquid phase dehydration of D-xylose*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **94**(1-3): p. 214-225.
 29. Moreau, C., Durand, R., Razigade, S., Duhamet, J., Faugeras, P., Rivalier, P., Ros, P., and Avignon, G., *Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites*. Applied Catalysis A: General, 1996. **145**(1-2): p. 211-224.
 30. Misono, M., *Heteropolyacids: Versatile green catalysts in various reaction fields*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2000. **219**: p. 53-PETR.
 31. Dias, A.S., Lima, S., Brandao, P., Pillinger, M., Rocha, J., and Valente, A.A., *Liquid-phase dehydration of D-xylose over microporous and mesoporous niobium silicates*. Catalysis Letters, 2006. **108**(3-4): p. 179-186.
 32. Dias, A.S., Lima, S., Pillinger, M., and Valente, A.A., *Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural*. Carbohydrate Research, 2006. **341**(18): p. 2946-2953.

-
33. Lima, S., Antunes, M.M., Fernandes, A., Pillinger, M., Ribeiro, M.F., and Valente, A.A., *Acid-Catalysed Conversion of Saccharides into Furanic Aldehydes in the Presence of Three-Dimensional Mesoporous Al-TUD-1*. *Molecules*, 2010. **15**(6): p. 3863-3877.
34. Lima, S., Antunes, M.M., Fernandes, A., Pillinger, M., Ribeiro, M.F., and Valente, A.A., *Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material*. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **388**(1-2): p. 141-148.
35. Lima, S., Pillinger, M., and Valente, A.A., *Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1)*. *Catalysis Communications*, 2008. **9**(11-12): p. 2144-2148.
36. Macht, J., Carr, R.T., and Iglesia, E., *Functional assessment of the strength of solid acid catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2009. **264**(1): p. 54-66.
37. Galano, A., Rodriguez-Gattorno, G., and Torres-Garcia, E., *A combined theoretical-experimental study on the acidity of WO_x-ZrO₂ systems*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008. **10**(28): p. 4181-4188.
38. Ross-Medgaarden, E.I., Knowles, W.V., Kim, T., Wong, M.S., Zhou, W., Kiely, C.J., and Wachs, I.E., *New insights into the nature of the acidic catalytic active sites present in ZrO₂-supported tungsten oxide catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2008. **256**(1): p. 108-125.
39. Martínez, A., Prieto, G., Arribas, M.A., Concepción, P., and Sánchez-Royo, J.F., *Influence of the preparative route on the properties of WO_x-ZrO₂ catalysts: A detailed structural, spectroscopic, and catalytic study*. *Journal of Catalysis*, 2007. **248**(2): p. 288-302.
40. Cortés-Jácome, M.A., Angeles-Chavez, C., López-Salinas, E., Navarrete, J., Toribio, P., Toledo, J. A., *Migration and oxidation of tungsten species at the origin of acidity and catalytic activity on WO₃-ZrO₂ catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **318**: p. 178-189.
41. Cortes-Jacome, M.A., Toledo, J.A., Angeles-Chavez, C., Aguilar, M., and Wang, J.A., *Influence of synthesis methods on tungsten dispersion, structural deformation, and surface acidity in binary WO₃-ZrO₂ system*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(48): p. 22730-22739.
42. Cortés-Jácome, M.A., Toledo-Antonio, J.A., Armendáriz, H., Hernández, I., and Bokhimi, X., *Solid Solutions of WO₃ into Zirconia in WO₃-ZrO₂ Catalysts*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002. **164**(2): p. 339-344.
43. Soultanidis, N., Zhou, W., Psarras, A.C., Gonzalez, A.J., Iliopoulou, E.F., Kiely, C.J., Wachs, I.E., and Wong, M.S., *Relating n-Pentane Isomerization Activity to the Tungsten Surface Density of WO_x/ZrO₂*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(38): p. 13462-13471.
44. Ngaosuwan, K., Jongsomjit, B., and Praserttham, P., *The Role of Zirconia Surface on Catalytic Activity of Tungstated Zirconia via Two-Phase Esterification of Acetic Acid and 1-Heptanol*. *Catalysis Letters*, 2010. **136**(1): p. 134-140.

-
45. Lebarbier, V., Clet, G., and Houalla, M., *A comparative study of the surface structure, acidity, and catalytic performance of tungstated zirconia prepared from crystalline zirconia or amorphous zirconium oxyhydroxide*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(28): p. 13905-13911.
 46. Vaudagna, S.R., Comelli, R.A., and Fígoli, N.S., *Influence of the tungsten oxide precursor on WO_xZrO₂ and Pt/WO_xZrO₂ properties*. Applied Catalysis A: General, 1997. **164**(1-2): p. 265-280.
 47. López, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., and Goodwin Jr, J.G., *Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature*. Journal of Catalysis, 2007. **247**(1): p. 43-50.
 48. Zhang, Y.-Q., Wang, S.-J., Wang, J.-W., Lou, L.-L., Zhang, C., and Liu, S., *Synthesis and characterization of Zr-SBA-15 supported tungsten oxide as a new mesoporous solid acid*. Solid State Sciences, 2009. **11**(8): p. 1412-1418.
 49. Baertsch, C.D., Wilson, R.D., Barton, D.G., Soled, S.L., and Iglesia, E., *Structure and surface properties of ZrO₂-supported WO₃ nanostructures*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, F.V.M.S.M. Avelino Corma and G.F. José Luis, Editors. 2000, Elsevier. p. 3225-3230.
 50. Onfroy, T., Lebarbier, V., Clet, G., and Houalla, M., *Quantitative relationship between the nature of surface species and the catalytic activity of tungsten oxides supported on crystallized titania*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **318**(1-2): p. 1-7.
 51. Dias, A.S., Pillinger, M., and Valente, A.A., *Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **229**(2): p. 414-423.
 52. Wilhelm Röntgen. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Conrad_R%C3%B6ntgen.
 53. Ferreira, A.J.d.F., *Síntese e Caracterização de Titanossilicatos Microporosos*. Departamento de Química. Doutorado. 1997, Aveiro: Universidade de Aveiro
 54. Dias, J.J.C.t., *Espectroscopia Molecular - Fundamentos, Métodos e Aplicações*. 1986: Fundação Calouste Gulbenkian.
 55. S. J. Gregg, K.S.W.S., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 1967: Academic Press.
 56. Teixeira, V.G., Coutinho, F.M.B., and Gomes, A.S., *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno*. Química Nova, 2001. **24**: p. 808-818.

6 Anexo A – Informação Suplementar da Secção 3

6.1 Espectroscopia de Raman

Tabela 6.1: Posição de bandas de Raman (em cm^{-1}) para a região de números de onda entre $1030\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, referenciadas na literatura.

ZrO ₂ ^c	ZrO ₂ (M)	ZrO ₂ (T)	ZrWO ₃	Espécies WO _x		Atribuição
			1028 ^a	1020 ^a		W=O (alongamento da ligação)
				1001 ^a		
			968 ^a			
			931 ^a			
			904 ^a			
			860 ^a			
				805 ^a	807 ^b	W-O (alongamento da ligação)
			790 ^a		800 ^b	
749 ^b	756 ^a	763 ^b				
			734 ^a			
				715 ^a	712 ^b	W-O (flexão da ligação)
					708 ^b	
			647 ^a	640 ^b		
638 ^b	638 ^a	636 ^b ,630 ^b	637 ^a			
612 ^b	617 ^a	620 ^b ,605 ^b		608 ^b		
	561 ^a		577 ^a			
554 ^b		559 ^b ,550 ^b				
533 ^b	539 ^a	540 ^b ,530 ^b				
	503 ^a					
497 ^b		499 ^b ,495 ^b				
471 ^b	476 ^a	474 ^b ,470 ^b	476 ^a	472 ^b	473 ^a	
			464 ^a			
				448 ^a		
				437 ^a		
			423 ^a			
			412 ^a		417 ^a	
	383 ^a		378 ^a			
376 ^b		382 ^b ,375 ^b				
	349 ^a					
338 ^b	335 ^a	337 ^b ,345 ^b		330 ^a		
326 ^b		330 ^b		327 ^a	322 ^b	
			319 ^a		319 ^b	
	308 ^a		305 ^a			
300 ^b		305 ^b	290 ^a			

Continuação da Tabela 6.1				
	272 ^a	272 ^a	276 ^b	W-O-W (deformação)
		270 ^a		
			265 ^b	
257 ^b	263 ^a	263 ^b		
218 ^b	220 ^a	222 ^b , 225 ^b	231 ^a	

^a Dados de [38]
^b Dados de [46]
^c Calcinado a 830°C

6.2 Distribuição de largura de poros

Conforme referenciado na Secção 3.1.2, a figura seguintes representa as curvas de distribuição de largura de poros para os materiais preparados por co-precipitação.

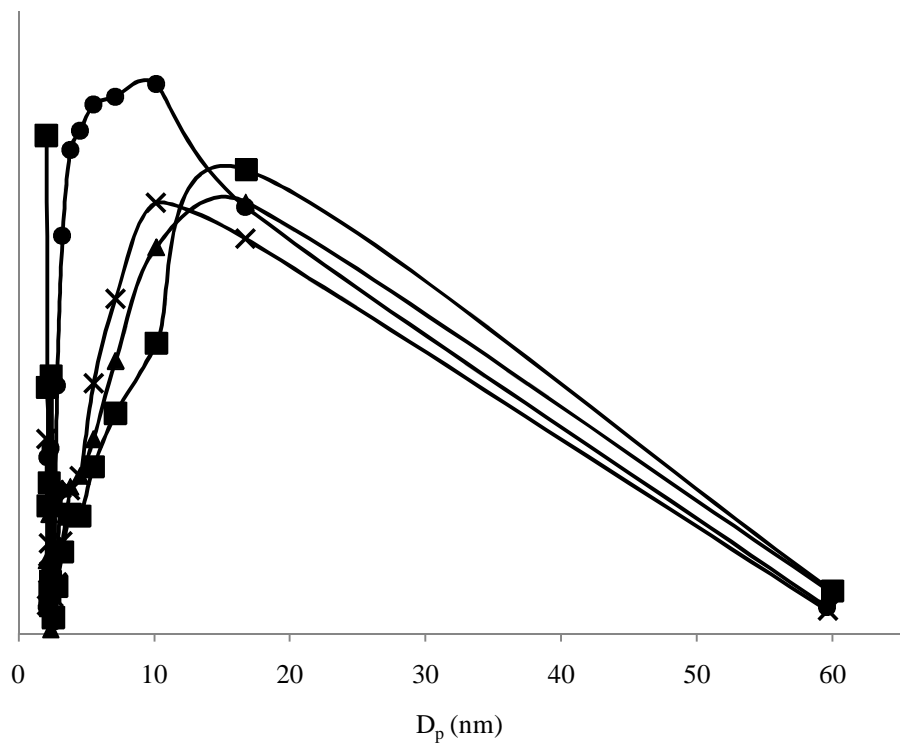


Figura 6.1: Curvas de distribuição de largura de poros para os materiais (●)ZrW(Cl/ht), (■)ZrW(Cl/ht), (▲)ZrW(NO₃/rfl) e (×) ZrW(NO₃/ht).

6.3 Estabilidade catalítica

Tal como se refere na Secção 3.2.3 apresenta-se em baixo a figura onde é possível verificar que para o material ZrW(Cl/ht) depois de dois *batch* consecutivos, a selectividade para o furfural e a conversão da xilose se mantêm praticamente constantes.

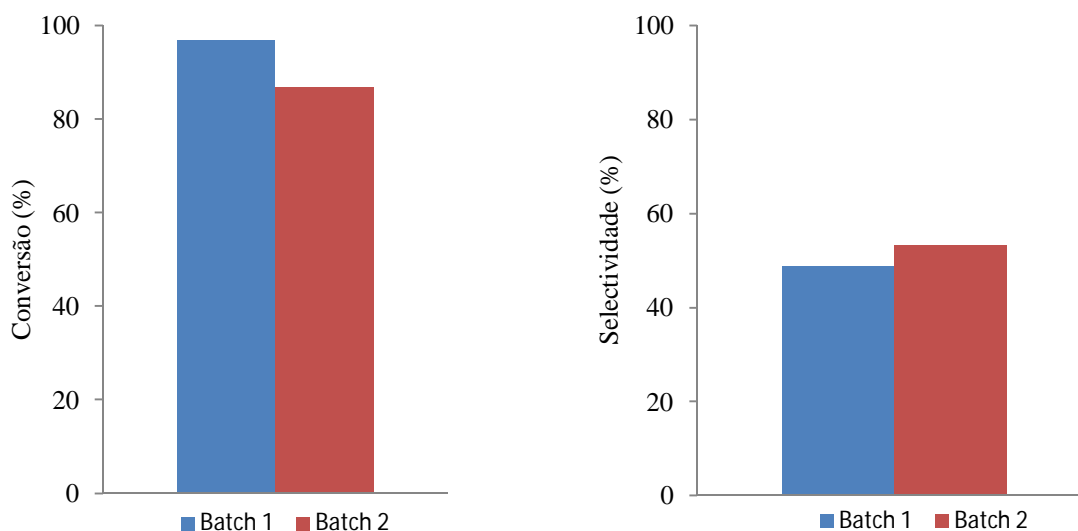


Figura 6.2: Conversão da xilose e selectividade para o furfural para dois *batch* consecutivos. Condições reaccionais: 6 h, 170°C, T/W.

7 Anexo B - Fundamentos das Técnicas de Caracterização

7.1 Difracção de raios-X de pós (DRX)

Os raios-X foram descobertos em 1895 na Alemanha pelo físico Röntgen[52]. A técnica de raios-X foi descoberta por Von Laue, Friedrich e Knipping em 1912 e Bragg em 1915 postulou a teoria por detrás da técnica. Esta técnica é importante na medida em que permite identificar o material cristalino, analisar quantitativamente misturas por comparação das intensidades de linhas características para cada fase cristalográfica, fornecer informações sobre a ordem atómica ou molecular a grandes distâncias, confirmar a substituição isomórfica de uma fracção de átomos por outros através da análise dos parâmetros da célula e determinar a estrutura de um material utilizando métodos de refinamento de Rietveld.[53]

Os raios-X para experiências de difracção no laboratório são produzidos pelo bombardeamento de um alvo metálico, normalmente de Cu ou de Co, com um feixe de electrões emitidos por um filamento aquecido. Este feixe incidente de electrões vai provocar a ionização de electrões da camada K (1s) dos átomos alvo e os raios-X são emitidos quando estas lacunas são ocupadas por electrões das camadas L (2p) ou M (3p). Quando o número atómico Z do elemento do alvo aumenta a energia da emissão característica também aumenta e o seu comprimento de onda, λ , diminui.[53]

A difracção dos raios-X pode ser traduzida pela lei de Bragg, Equação B.1, que diz que a distribuição angular de uma radiação dispersa pode ser explicada considerando o feixe difractado como se este fosse reflectido por famílias de planos que passam através da rede cristalina da amostra.

$$n\lambda = 2d \times \sin\theta$$

Equação B.1

Em que n é o número inteiro de comprimento de onda, d a distância perpendicular entre dois planos da rede cristalina e θ corresponde ao ângulo complementar do ângulo de incidência do feixe de raios-X.[53]

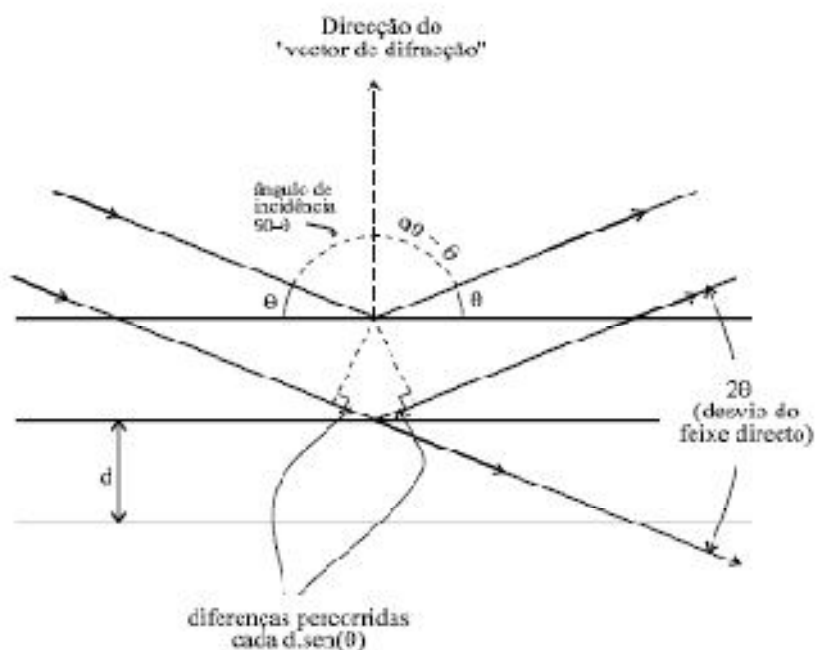


Figura B1: Diagrama de reflexão de raios-X por planos imaginários de pontos de rede cristalina.

A difracção de raios-X de monocristal é o método mais eficaz na determinação da estrutura de um cristal, fornecendo com muita precisão as posições e intensidades de todas as reflexões, obtendo, assim, as coordenadas atómicas. A única desvantagem da utilização desta técnica de caracterização é o facto de serem necessários cristais com tamanho considerável (cerca de 0.1 mm de lado) para que possa ser usada, no entanto, é possível aplicar a cristais de tamanho bem menor com o uso de radiação de elevada intensidade de sincrotrão.[53]

7.2 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que proporciona, em poucos segundos, informação química e estrutural de qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo a sua identificação. Rege-se pelo seguinte princípio, a amostra é irradiada a um comprimento de onda bem definido de modo a provocar o aumento da população de um estado electrónico excitado específico para vários níveis vibracionais, o espectrómetro analisa e detecta tanto a luz emitida como a luz difundida pela amostra. Os espectros são conseguidos em

função da frequência da radiação incidente na amostra. O espaçamento regular é aproximadamente igual entre bandas consecutivas nestes espectros, assim, a origem das bandas encontra-se nos sucessivos sobretons de um mesmo modo vibracional.[54]

A radiação de Raman no espectro electromagnético está situada entre as regiões de visível e micro-ondas com número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

7.3 Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção-Dessorção de Azoto a -196°C

A área específica, volume e tamanho dos poros podem ser determinados a partir de isotérmicas de equilíbrio de adsorção de azoto a -196°C medidas experimentalmente e representadas pelo do volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. Para se obter o volume de poros as mostras são inicialmente desidratadas por aquecimento. As isotérmicas de adsorção podem classificar-se em seis tipos (Figura 7.1).[14] As isotérmicas do tipo I são características de sólidos microporosos, tais como, carvões activados e zeólitos. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando $p/p_0 \rightarrow 1$, dependendo do volume de microporos. As isotérmicas do tipo II e III são características de materiais não porosos ou macroporosos, em que a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $p/p_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em multicamadas. As isotérmicas do tipo IV e V correspondem às isotérmicas II e III, respectivamente, quando o sólido apresenta mesoporos (2-50 nm), nos quais ocorrem fenómenos de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito que corresponde ao preenchimento completo dos poros com adsorvato no estado líquido. O fenómeno de histerese nas isotérmicas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas microporosas. A curva de adsorção pode não coincidir com a curva de dessorção para as isotérmicas do tipo IV e V. A isotérmica do tipo IV é característica de superfícies uniformes não porosas, ocorrendo a adsorção camada a camada.[14]

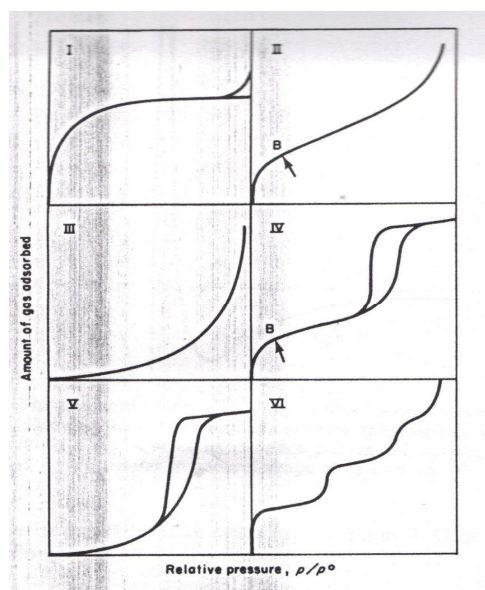


Figura 7.1: Diferentes tipos de isotérmica de acordo com a classificação IUPAC (adaptada da referência [55]).

Neste trabalho, a área específica dos materiais foi calculada a partir do método BET (Brunauer, Emmett e Teller) que consiste na determinação da capacidade da monocamada, n_m^a , a partir da isotérmica de adsorção física, utilizando a equação de BET (Equação B.2), válida para um determinado intervalo de pressões relativas de isotérmicas do tipo II e IV.

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p_0} \quad \text{Equação B.2}$$

Onde n^a é o número de moles de gás adsorvido por grama de sólido desgaseificado (mol/g), n_m^a corresponde à capacidade da monocamada por grama de sólido (mol/g), p/p_0 é a pressão relativa, p_0 a pressão de saturação do azoto a -196°C e c a constante experimental relacionada com a forma da isotérmica na região de validade.

Representando graficamente a Equação B.2, isto é, $\frac{p}{n^a(p_0 - p)}$ em função de p/p_0 determina-se n_m^a pelo declive e ordenada na origem aplicando uma regressão linear. Assim, é possível determinar a área específica do sólido através da Equação B.3.

$$S_{BET} = n_m^a \times N_0 \times a_m \quad (\text{m}^2 / \text{g}) \quad \text{Equação B.3}$$

Onde N_0 é o número de Avogrado ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m a área ocupada por uma molécula de N_2 (m^2) numa monocamada completa.[14]

O volume específico de poros, V_p , foi determinado a partir da isotérmica de equilíbrio de adsorção do tipo IV por aplicação da regra de Gurvitsch (Equação B.4).[14]

$$V_p = n_{sat}^a \times V_M^l \quad \text{Equação B.4}$$

Em que, n_{sat}^a é a quantidade adsorvida na saturação (mol/g) e V_M^l o volume molar de N_2 no estado líquido ($34.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

As curvas de distribuição de largura de poros foram determinadas pelo método de BJH (Barrett-Joyner-Halend) tendo por base de cálculo as isotérmicas de BET. Este método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com a diminuição da pressão. Pode ser aplicado tanto à fase de adsorção como de dessorção da isotérmica de BET, desde que o decréscimo da pressão se inicie no ponto onde os poros sejam

considerados totalmente preenchidos, normalmente para $p/p_0 = 0,95$ ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação. A altura da curva em qualquer ponto corresponde ao volume de poros e à pressão à qual o gás foi inserido nos poros.[56]

7.4 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A técnica de caracterização SEM é especialmente útil para análise da morfologia dos cristais, determinação das suas dimensões e determinar a presença de impurezas. Esta técnica utiliza um feixe de electrões, com precisão de foco, move-se de um ponto da amostra para outro formando um padrão de varrimento, como numa imagem de televisão. As intensidades dos electrões secundários e retro-dispersão são continuamente medidas e mostradas num monitor. A energia do feixe de electrões num microscópio SEM situa-se entre 10 e 30 keV e deve ser operado sob vácuo, preferencialmente superior a 10^{-5} atm. Com as fontes disponíveis de electrões de alta intensidade é facilmente obtida uma resolução de 20 a 50 Å, no entanto, a resolução é limitada pela penetração dos electrões sob a superfície e também pela limpeza da superfície. Ao microscópio SEM pode ser acoplada uma unidade para detecção de raios-X característicos, possibilitando análises químicas em pequenas regiões para amostra em estudo, esta técnica é denominada por espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS – Energy Dispersive X-ray Spectrometry).[53]